N° A. O. CNRS 9279

# THESE de DOCTORAT d'ETAT ès SCIENCES PHYSIQUES

présentée à

L'UNIVERSITE de PARIS VI

pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences

par

Geneviève BOCQUILLON-MONRIGAL

**Effet de la pression jusqu'à 60 kbar sur la température de transition des grenats de terres rares purs et substitués**

---

Soutenue le 17 Décembre 1973 devant la commission d'examen

MM. H. CURIEN Président
J. SAUREL
B. VODAR
J. LORIERS
D. BLOCH
J. JACQUESSON

N° A. O. CNRS 9279

# THESE de DOCTORAT d'ETAT ès SCIENCES PHYSIQUES

présentée à

L'UNIVERSITE de PARIS VI

pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences

par

**Geneviève BOCQUILLON-MONRIGAL**

**Effet de la pression jusqu'à 60 kbar sur la température de transition des grenats de terres rares purs et substitués**

---

Soutenue le 17 Décembre 1973 devant la commission d'examen

MM. H. CURIEN Président
J. SAUREL
B. VODAR
J. LORIERS
D. BLOCH
J. JACQUESSON

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548022_0017

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Intéractions Moléculaires et des Hautes Pressions que dirige Monsieur VODAR. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude. pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur CURIEN d'avoir bien voulu accepter la direction de cette thèse et la présidence du Jury.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur le Professeur JACQUESSON qui m'a accordé son parrainage au C.N.R.S. et auprès de qui j'ai trouvé conseils et encouragements.

Monsieur le Professeur SAUREL a bien voulu me faire l'honneur de participer au Jury de cette thèse, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Monsieur LORIERS directeur du Laboratoire des Terres Rares a toujours témoigné un vif intérêt pour ce travail et je tiens à le remercier tout particulièrement de ses précieux conseils.

Il m'est agréable de remercier Monsieur le Professeur BLOCH qui a bien voulu accepter de faire partie du Jury de cette thèse.

Je dois beaucoup à Madame LORIERS, Maître de Recherche qui m'a guidée dans mes tentatives de débutante. J'ai toujours trouvé auprès d'elle une aide bienveillante et les conseils nécessaires à l'élaboration de ce travail et je l'en remercie très chaleureusement.

C'est un plaisir pour moi que d'adresser à Monsieur EPAIN mes vifs remerciements pour m'avoir fait profiter de ses compétences au cours de mon initiation aux techniques des hautes pressions.

J'ai enfin une dette de reconnaissance envers tous ceux, chercheurs, techniciens ou administratifs qui m'ont prêté leur concours dans la réalisation de cette thèse. Il m'est très agréable de remercier plus particulièrement Monsieur DELLALIAN et Mademoiselle SENS-SALIS pour leur précieuse collaboration dans la préparation des expériences, Mademoiselle CLERC pour la réalisation des échantillons.

Je terminerai en remerçiant tout spécialement mon mari pour son aide et pour sa compréhension.

SOMMAIRE

Introduction.

Chapitre I : Généralités sur les grenats de terres rares. 3

I. Structure des ferrites de terres rares : $Ln_3Fe_5O_{12}$. 3

II. Les interactions magnétiques dans les grenats : $Ln_3Fe_5O_{12}$. 9

Bibliographie.

Chapitre II : Méthodes expérimentales. 15

I. Le belt et la presse hydraulique. 16

A) Le belt

B) La presse hydraulique.

II. Détermination de la pression dans le belt. 21

III. Dispositif de chauffage et repérage de la température. 34

A) Dispositif de chauffage

B) Mesure de la température.

IV) Repèrage du point de Curie. 41

V) Cellules de mesure. 45

A) Cellules pour la mesure des points de Curie.

B) Cellules pour les traitements thermiques sous pression.

Bibliographie.

Chapitre III : Préparation des échantillons et étude de leur stabilité sous pression. 63

I. Préparation des ferrites de terres rares à structure grenat. 63

II. Stabilité sous pression à haute température des grenats étudiés. 65

A) Cas du grenat d'yttrium

B) Cas des autres grenats de terres rares et des grenats d'yttrium substitués au scandium .

Bibliographie.

Chapitre IV : La théorie de Néel pour les ferrimagnétiques, ses développements sous pression. 79

I. Champ moléculaire dans les ferromagnétiques. 79

II. Le modèle du champ moléculaire pour des systèmes à deux ou trois sous-réseaux. 84

A) Région paramagnétique.

B) Région ferrimagnétique.

C) Calcul des coefficients de champ moléculaire.

III. Effet de la pression sur la température de Curie des ferrimagnétiques : cas des pressions modérées. 97

Bibliographie.

Chapitre V : Grenats de terres rares purs : résultats expérimentaux et discussion. 101

I. Résultats expérimentaux. 101

A) Variation des points de Curie avec la pression

B) Variation du point de Curie en fonction du volume.

II. Discussion 116

A) La théorie du champ moléculaire à haute pression pour deux sous-réseaux.

B) Détermination de la relation $n_{ij}$ (P) à partir des mesures de point de Curie sous pression.

Bibliographie.

Chapitre VI : Grenats d'yttrium substitués au scandium : résultats expérimentaux et discussion. 134

I. Choix de l'ion substituant 135

II. Aimantation à saturation et température de Curie des grenats substitués à pression atmosphérique. 138

A) Théorie statistique de Gilléo

B) Théorie de Geller

C) Calcul des coefficients de champ moléculaire par Dionne.

III. Résultats expérimentaux. 151

Bibliographie.

Conclusion 160

# INTRODUCTION

Découverts en 1956 par Bertaut et Forrat, les ferrites de terres rares à structure grenat ont fait l'objet de nombreux travaux suscités en grande partie par l'intérêt technologique de certains d'entre eux (YIG par exemple). Comme nous le verrons, leurs propriétés magnétiques à pression atmosphérique (aimantation spontanée, susceptibilité en phase paramagnétique) s'expliquent relativement bien par la théorie du ferrimagnétisme de Néel. Ce sont des composés ioniques dans lesquels les moments magnétiques sont localisés et déterminés par l'état électronique des ions; les interactions principales, du type superéchange, s'effectuent par l'intermédiaire des anions, par un échange partiel d'électrons entre cations magnétiques et anions diamagnétiques. La distance interatomique, ainsi que l'angle cation-anion-cation sont des paramètres fondamentaux dont dépend la force de ces interactions.

Beaucoup d'informations concernant les interactions de superéchange ont été obtenues en modifiant les distances interatomiques, soit en faisant varier la température, soit en introduisant des atomes étrangers, dans le réseau. Toutefois la variation de la température produit une variation relativement faible des distances, à laquelle se superpose une variation de l'agitation thermique dans le solide; quant à l'introduction d'atomes étrangers elle modifie non seulement les distances mais également la structure électronique et même parfois la structure cristallographique, ces effets annexes rendent alors difficiles l'interprétation des résultats obtenues. Un meilleur moyen de faire varier les distances interatomiques consiste à soumettre le corps à la pression. Dans les grenats de terres rares par exemple,

l'application d'une pression de 40 kbar produit la même variation de paramètre qu'un refroidissement de 600°C. Cependant en raison de difficultés technologiques sérieuses il a fallu attendre jusqu'en 1965, les premières expériences significatives sur les ferrites. Ces travaux ont porté généralement sur la détermination de la température de Curie et exceptionnellement, sur la mesure de l'aimantation spontanée à température ambiante, les mesures étant faites dans un domaine de pressions modérées, limité à 6-8 kbar.

La température de Curie étant directement liée à la force des interactions, sa détermination pour les grenats de terres rares, purs ou substitués, dans un domaine de pression 10 fois plus étendu (jusqu'à 60 kbar), qui fait l'objet du présent mémoire, avait un double but.

Nous voulions voir si la variation des interactions à haute pression pouvait se déduire des mesures faites sous pression modérée ou si elle révélait un comportement différent. Dans le premier cas, cela devrait permettre de se limiter, dans des séries de composés similaires, à des mesures à pression modérée, mesures plus faciles à mettre en oeuvre et dans lesquelles la précision est meilleure. Dans le cas contraire, on obtiendrait des renseignements complémentaires sur les interactions de superéchange, susceptibles de mieux expliquer certaines propriétés des grenats de terres rares, telles que par exemple l'évolution de leur point de Curie quand on passe d'une terre rare à l'autre.

Nous pensions aussi que nos mesures permettraient, moyennant certaines hypothèses, de calculer l'aimantation spontanée sous très haute pression et de combler un manque de données concernant cette propriété magnétique fondamentale, demeurant encore hors de la portée actuelle des techniques de très haute pression.

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LES GRENATS DE TERRES RARES

Depuis l'identification par Bertaut et Forrat (1) en 1956 des ferrites de terre rare $Ln_3Fe_5O_{12}$ à structure grenat, différentes études ont été faites sur ces composés (2 à 7) pour déterminer précisément la position des divers ions dans la maille; en effet les propriétés magnétiques de ces ferrites sont directement liées aux distances interatomiques. Nous allons dans ce chapitre rappeler la structure cristallographique de ces composés et faire une courte introduction à la théorie du superéchange.

### I - STRUCTURE DES FERRITES DE TERRES RARES $Ln_3Fe_5O_{12}$

Les ferrites $Ln_3Fe_5O_{12}$ (Ln = Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) sont des composés cubiques centrés dont les paramètres de maille a sont donnés dans le tableau I. Leur structure est du type grenat $A_2B_3C_3X_{12}$, elle appartient au groupe d'espace $O_h^{10} - I_{a3d}$. Dans cette structure il y a 8 molécules, soit 160 atomes par maille, les anions X (l'oxygène dans notre cas) se placent en position générale 96 h, définie par trois paramètres x, y, z, tandis que les cations se placent en position particulière 16a, 24d,

Tableau I

| | a-Å | Paramètre de l'oxygène x | y | z | Fe(a)-O Å | Fe(d)-O Å | Ln - O Å | | Fe(a)-O-Fe(d) deg. | Réf |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y | 12,376 | | | | | | | | | 3 |
| | 12,376 | -0,0274 | 0,0572 | 0,1492 | 2,00 | 1,88 | 2,43 | 2,37 | 126,6 | 4 |
| | 12,376 | -0,0270 | 0,0569 | 0,1505 | 2,019 | 1,86 | 2,434 | 2,356 | 125,8 | 7 |
| Sm | 12,524 | | | | | | | | | 3 |
| | 12,540 | | | | | | | | | 7 |
| Eu | 12,518 | | | | | | | | | 3 |
| Gd | 12,479 | | | | | | | | | 3 |
| | 12,470 | -0,0269 | 0,0550 | 0,1478 | 2,00 | 1,89 | 2,47 | 2,38 | 127,4 | 6 |
| Tb | 12,447 | | | | | | | | | 3 |
| Dy | 12,414 | | | | | | | | | 3 |
| | 12,405 | -0,0272 | 0,0570 | 0,1511 | 2,031 | 1,864 | 2,439 | 2,360 | 125,7 | 7 |
| Ho | 12,380 | | | | | | | | | 3 |
| Er | 12,349 | | | | | | | | | 3 |
| Tm | 12,325 | | | | | | | | | 3 |
| Yb | 12,291 | | | | | | | | | 3 |
| | 12,302 | -0,0263 | 0,0570 | 0,1506 | 2,007 | 1,861 | 2,417 | 2,335 | 125,5 | 7 |
| Lu | 12,277 | | | | | | | | | 3 |
| | 12,278 | -0,0255 | 0,0592 | 0,1514 | 2,019 | 1,868 | 2,385 | 2,326 | 123,9 | 7 |

et 24 c.

Dans les ferrites $Ln_3Fe_5O_{12}$ les ions $Ln^{3+}$ occupent les sites dodécaédriques 24c, tandis que les ions fer se répartissent dans les sites octaédriques 16a et tétraédriques 24d; 2/5 des ions fer se placent en 16a et 3/5 en 24d. Dans cette structure, la détermination des distances et des angles entre les différents ions qui sont des facteurs importants dans la compréhension des interactions de superéchange(voir paragraphe II) nécessite la connaissance des paramètres de position x, y, et z de l'oxygène. Plusieurs travaux ont été effectués dans ce but, soit par diffraction de neutrons (2-8), soit par l'étude de la structure aux rayons X sur monocristaux (4 à 7). Nous allons rappeler brièvement dans ce qui suit les principales caractéristiques des différents sites cationiques.

L'ion $Ln^{3+}$ est entouré de 8 oxygènes formant un dodécaèdre irrégulier (figure 1); les 8 distances $Ln^{3+}$——$O^{2-}$ se divisent en deux groupes de 4. L'ion fer en site a est entouré de 6 oxygènes équidistants formant un octaèdre irrégulier (figure 2) et enfin l'ion fer en site d est entouré de 4 oxygènes équidistants formant un tétraèdre irrégulier (figure 3). Sur les figures 1,2 et 3 et dans le tableau II nous avons porté les distances et les angles entre les ions dans le cas de $Y_3Fe_5O_{12}$, ceci permet de se rendre compte du degré d'irrégularité des polyèdres entourant les cations et de l'ordre de grandeur des distances interatomiques qui varient relativement peu d'une terre rare à l'autre (voir tableau I).

Dans cette structure il existe donc trois sites pour les cations, définis par des environnements d'oxygène différents et de tailles différentes. Cela entraîne un

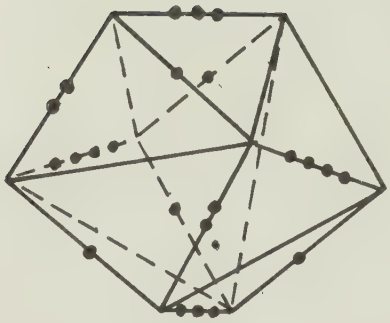


Figure 1 : Polyèdre des oxygènes autour de l'yttrium
Distances entre les oxygènes ●●●● 2,96Å
●●● 2,87Å
●● 2,81Å
● 2,68Å

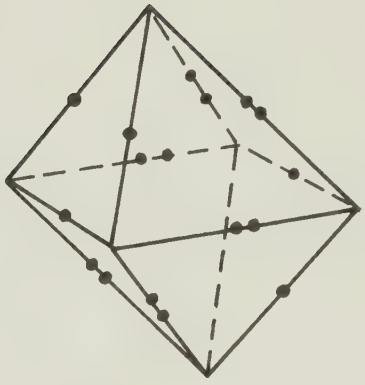


Figure 2 : Polyèdre des oxygènes autour du fer en site a
Distances entre les oxygènes ●● 2,99Å
● 2,68Å

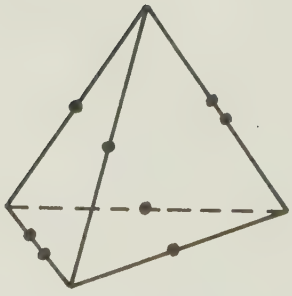


Figure 3 : Polyèdre des oxygènes autour du fer en site d
Distances entre les oxygènes ●● 2,87Å
● 3,16Å

## TABLEAU II A

Distances interioniques entre les plus proches voisins dans $Y_3Fe_5O_{12}$

| Ion | Nature et nombre de voisins | Distances interatomiques en Å |
|---|---|---|
| $^{3+}$ | $4Fe^{3+}(a)$ | 3.46 |
| | $6Fe^{3+}(d)$ | dont 2 à 3,09 et 4 à 3,79 |
| | $8O^{2-}$ | dont 4 à 2,37 et 4 à 2,43 |
| $Fe^{3+}(a)$ | $2Y^{3+}$ | 3,46 |
| | $6\ Fe^{3+}(d)$ | 3,46 |
| | $6O^{2-}$ | 2,00 |
| $Fe^{3+}(d)$ | $6Y^{3+}$ | dont 2 à 3,09 et 4 à 3,79 |
| | $4Fe^{3+}(a)$ | 3,46 |
| | $4Fe^{3+}(d)$ | 3,79 |
| | $4O^{2-}$ | 1,88 |
| $O^{2-}$ | $2Y^{3+}$ | 2,37 - 2,43 |
| | $1Fe^{3+}(a)$ | 2,00 |
| | $1\ Fe^{3+}(d)$ | 1,88 |
| | $9O^{2-}$ | dont 1 à 2,81 - 2,87 - 2,96<br>dont 2 à 2,68 - 2,99 - 3,16 |

## TABLEAU II B

| Liaisons | Angles de liaison en degré |
|---|---|
| $Fe^{3+}(a)-O^{2-}-Fe^{3+}(d)$ | 126,6 |
| $Fe^{3+}(a)-O^{2-}-Y^{3+\bullet}$ | 102,8 |
| $Fe^{3+}(a)-O^{2-}-Y^{3+\bullet\bullet}$ | 104,7 |
| $Fe^{3+}(d)-O^{2-}-Y^{3+\bullet}$ | 122,2 |
| $Fe^{3+}(d)-O^{2-}-Y^{3+\bullet\bullet}$ | 92,2 |
| $Y^{3+}-O^{2-}-Y^{3+}$ | 104,7 |

Distance $O^{2-}-Y^{3+\bullet}$ = 2,43 Å
Distance $O^{2-}-Y^{3+\bullet\bullet}$ = 2,37 Å

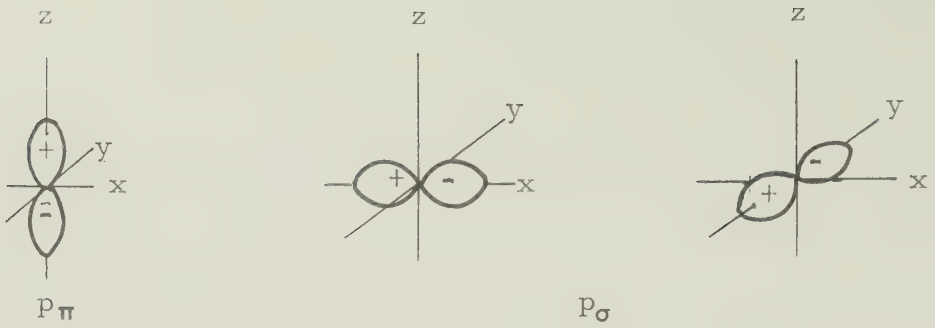
comportement magnétique différent pour les cations dans les divers sites cristallographiques et nous verrons au chapitre IV qu'à chaque site correspond un sous-réseau magnétique. D'autre part lorsqu'on effectue des substitutions dans $Ln_3Fe_5O_{12}$, la position des ions substituants sur les différents sites n'est pas quelconque (voir chapitre VI) et elle est déterminée en partie par la dimension du site.

## II - LES INTERACTIONS MAGNETIQUES DANS LES GRENATS $Ln_3Fe_5O_{12}$

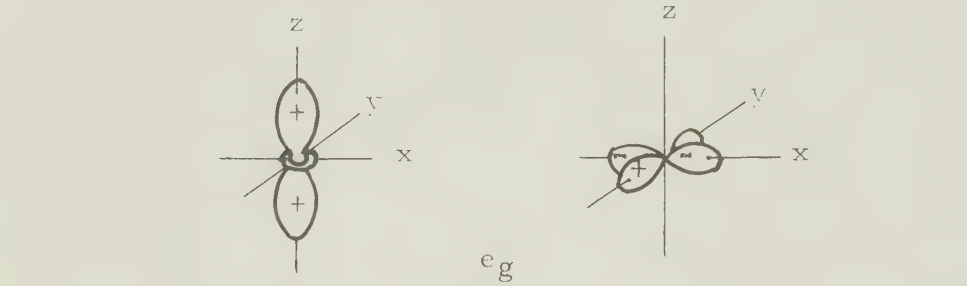
### LE SUPERECHANGE.

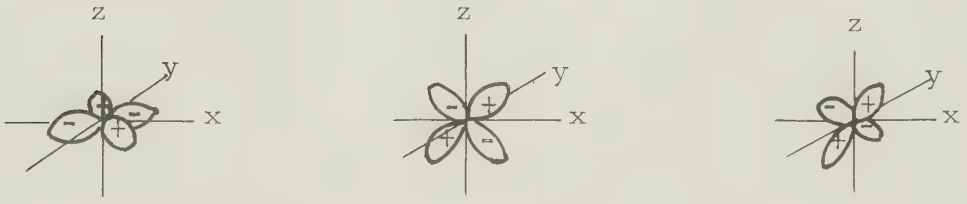
Dans de nombreux cristaux ioniques et en particulier dans les composés d'oxyde, l'énergie d'échange entre les spins des ions métalliques voisins est négative, de sorte que l'énergie la plus basse est obtenue pour un alignement anti-parallèle de ces spins. Dans ces composés les ions magnétiques sont éloignés les uns des autres et séparés par des ions diamagnétiques. L'échange direct est alors nécessairement très faible et ne peut expliquer que leur température de Néel ou de Curie soit relativement élevée. De plus, on observe que la nature des atomes séparant les ions joue un rôle important dans la valeur des interactions. Ces raisons ont conduit à adopter un mode de couplage magnétique indirect : le superéchange, dans lequel l'interaction entre les ions magnétiques se fait par l'intermédiaire des électrons des ions diamagnétiques qui les séparent. Un tel mécanisme de couplage fut suggéré à l'origine par Kramers (9).

Le cas le plus simple est celui de deux cations situés de part et d'autre d'un anion. Ceci se produit par exemple dans les oxydes des métaux de transition comme MnO et CoO où l'anion est l'oxygène, et où les cations ont une couche d incomplète. Ces composés ont une structure de type NaCl, les ions oxygène étant situés au milieu des arêtes et au centre du cube de telle sorte que chaque atome de métal a six oxygènes comme plus proches voisins. Nous allons voir qu'il peut y avoir interaction entre deux cations par suite du recouvrement des orbitales p de l'oxygène et des orbitales d des cations. En effet dans ces composés les fonctions d'onde p et d ont les symétries montrées sur la figure 4; les orbitales $p_\pi$ et $t_{2g}$ sont antisymètriques par rapport au plan xy tandis que les orbitales $p_\sigma$ et $e_g$ sont symétriques par rapport à ce plan. Les orbitales symétriques et antisymétriques étant toujours orthogonales leur recouvrement est toujours nul;




orbitales p de l'oxygène




orbitales d du métal

Figure 4

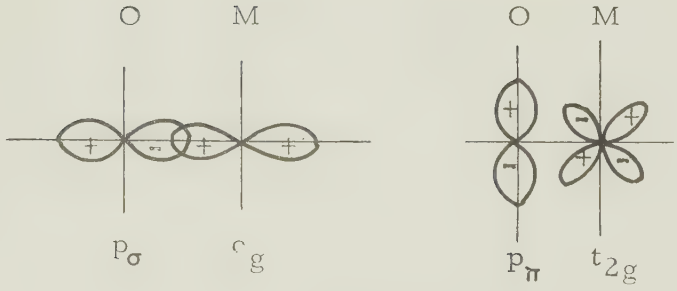



Figure 5

Figure 6

mais comme le montre la figure 5, il peut y avoir recouvrement entre $p_\pi$ et $t_{2g}$ qui sont toutes deux antisymétriques et entre $p_\sigma$ et $e_g$ qui sont symétriques, le recouvrement étant plus grand dans le cas $p_\sigma$ — $e_g$. De tels recouvrements peuvent permettre le transfert partiel d'un électron d'un ion à un autre, ceci étant équivalent à la formation d'une liaison de covalence entre eux. Quand ceci se produit l'état d'occupation de l'orbitale détermine le spin des électrons qui peuvent être transférés et un certain nombre de possibilités doivent être distinguées selon la nature du cation. Nous allons, par exemple, examiner le cas de MnO. Les deux électrons s du manganèse sont transférés à l'atome d'oxygène, complètant sa couche p de façon que chacune de ces orbitales contiennent deux électrons de spins antiparallèles. Si alors une liaison partiellement covalente a lieu simultanément de part et d'autre de l'anion, il y a une corrélation entre les spins des cations. En effet $Mn^{2+}$ a 5 électrons d dont les spins sont parallèles (d'après la règle de Hund) et les 5 orbitales disponibles contiennent donc toutes un électron. Par un recouvrement $p_\sigma$ - $e_g$ un électron initialement dans l'orbitale $p_\sigma$ acquièrt une certaine probabilité de présence dans l'orbitale $e_g$ mais en vertu du principe de Pauli il doit avoir un spin opposé à l'électron qui est déjà sur $e_g$. Un recouvrement similaire ayant lieu de l'autre côté de l'anion obéit aux mêmes règles, mais comme les deux électrons de $p_\sigma$ ont des spins antiparallèles, cela ne peut se faire que si les deux cations ont également des spins antiparallèles, ceci est illustré par la figure 6. On voit ainsi que les deux cations sont couplés antiferromagnétiquement par l'intermédiaire de l'anion (10-11).

Le mécanisme précédent n'est valable que pour les composés dans lesquels l'angle cation-anion-cation est voisin de 180°. Dans les composés antiferromagnétiques ou ferrimagnétiques de structure corindon, spinel ou grenat où ces angles en diffèrent nettement, le modèle précédent ne s'applique plus.

Le principe du superéchange, dans ce cas, peut néanmoins se comprendre de la façon suivante : l'hybridation des orbitales s et p de l'anion conduit à la formation de quatre orbitales hybrides mutuellement orthogonales et dirigées respectivement vers chacun des quatre cations entourant l'anion (dans les structures précitées). Chacune de ces orbitales contient deux électrons de spins opposés et si une orbitale dirigée vers l'un des cations a une amplitude appréciable dans la région d'un autre cation, il peut y avoir, par un mécanisme analogue à celui décrit précédemment, interactions de superéchange entre les cations (12).

La nature même du superéchange fait qu'il nécessite pour être traité quantitativement une théorie de perturbation d'ordre élevé : il s'agit de déformer les orbitales, puis de calculer les interactions entre ces orbitales déformées : Anderson (13-14) a développé une telle théorie qui permet d'évaluer l'ordre de grandeur des interactions. Pour cela il tient compte de l'interaction entre les électrons d et les atomes diamagnétiques en définissant une "quasi-particule": un électron d en interaction avec l'ensemble des ions diamagnétiques. Puis considérant alors l'interaction entre ces "quasi-particules", il montre que l'énergie de superéchange est proportionnelle à $b^2/U$, U étant l'énergie d'ionisation due au transfert d'un électron d d'un ion à un ion voisin et b étant l'intégrale de transfert. L'énergie d'ionisation U peut être obtenue à partir de celle de l'ion libre en effectuant des corrections pour tenir compte des plus proches voisins, de la polarisation électronique et de la covalence; quant à la valeur de b elle est reliée au paramètre de champ cristallin Dq. A partir de ces éléments Anderson calcule les températures de transition de quelques oxydes; dans tous les cas les températures calculées sont nettement plus élevées que celles mesurées (au minimum de 50%). Ce désaccord est trop important pour que l'on puisse espérer analyser dans le cadre de cette théorie l'influence de la pression sur la température

de transition. Nous l'avons cependant mentionnée brièvement ici car elle représente l'un des rares essais de calcul de l'interaction de superéchange et d'autre part, Anderson (15) est l'un des premiers à avoir souligné l'importance de l'angle de la liaison cation - anion - cation dans ce type d'échange.

Quelques temps avant cette théorie microscopique, un modèle permettant de relier les grandeurs macroscopiques (aimantation spontanée, température de Curie, susceptibilité en phase paramagnétique) à la force des interactions de superéchange a été développé par Néel (16). Ce modèle est la généralisation de celui du champ moléculaire de Weiss (17) au cas où il existe dans le solide divers types d'ions magnétiques répartis entre des sites différents. Dans ces modèles les intégrales d'échange ou plus exactement les coefficients de champ moléculaire qui leurs sont proportionnels sont des paramètres déterminés expérimentalement par la mesure, soit de l'aimantation spontanée, soit de la susceptibilité paramagnétique. La théorie du champ moléculaire tout en étant une approximation relativement grossière conduit, par des calculs simples à des résultats représentant globalement assez bien les phénomènes observés. Nous essaierons donc dans la suite d'interpréter nos résultats dans le cadre de ce modèle dont nous donnerons un exposé plus détaillé au chapitre IV.

## BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE I


) Bertaut F., Forrat F., C.R. 242, 382 (1956)

) Bertaut F., Forrat F., Herpin A., Mériel P., C.R. 243, 898, (1956)

) Bertaut F., Forrat F., C.R. 244,96 (1957)

) Geller S., Gilleo M.A., J. Phys.Chem. Solids , 3, 30 (1957)

) Geller S., Gilleo M.A., J. Phys. Chem, Solids, 9, 235 (1959)

) Weidenborner J.E., Acta Cryst. 14, 1051 (1961)

) Euler F., Bruce J.A., Acta Cryst., 19, 971 (1965)

) Prince E., Acta Cryst., 10, 787 (1957)

) Kramers H.A., Physica 1, 182 (1934)

) Goodenough J.B., Magnetism and the chemical bond, John Wiley, p.168 ,N.Y. (1963)

) Anderson J.C., Magnetism and magnetic materials, Chapman & Hall, Londres, p.106 (1968)

) Halpern V., Proc. Roy.Soc. A.291, 113 (1966)

) Anderson P.W., Phys. Rev. 115, 1, 2 (1959)

) Anderson P.W., Solid State Phys. 14, 99 (1963)

) Anderson P.W. Phys. Rev., 79, 2, 350 (1950)

) Néel L., Ann. de Phys. (Paris) 12, 3, 137 (1948)

) Weiss P., J. Phys. (4), 6, 661 (1907)

# CHAPITRE II

## METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons mis au point une méthode permettant de mesurer, en fonction de la pression jusqu'à 60 kbar, la variation de la température de Curie de différentes substances ferrimagnétiques.

La plupart des mesures se font en milieu transmetteur de pression fluide, le point de Curie étant repéré par la méthode du transformateur qui consiste à détecter la diminution de perméabilité lors du passage de la phase ferrimagnétique à la phase paramagnétique. Ce procédé ne détermine pas la vraie température de Curie (1) mais permet d'en mesurer correctement la variation sous l'effet de la pression (2).

Le présent chapitre sera consacré à la description de l'appareillage utilisé : appareil haute pression du type belt, dispositif de repérage de la perméabilité ainsi que de mesure de la température.

## I . LE BELT ET LA PRESSE HYDRAULIQUE.

### A) Le Belt.

Le premier appareil de ce type a été conçu aux Etats-Unis par H.T. Hall (3). Le belt dans lequel nous avons travaillé a été réalisé au Laboratoire des Hautes Pressions et permet d'effectuer des mesures sous des pressions quasi hydrostatiques jusqu'à 60 kbar. La figure 1 représente une coupe de l'appareil. Le coeur de l'appareil est constitué par deux pistons profilés A et B et par une matrice C, ces trois pièces en carbure de tungstène.

Le carbure de tungstène est un matériau qui a de très bonnes qualités mécaniques en compression, mais d'assez mauvaises en traction, ceci est d'autant plus marqué que le pourcentage de liant est plus faible. Les pistons travaillent toujours en compression tandis que la matrice est soumise à des tensions tangentielles de traction, impliquant des choix de nuances différentes pour ces pièces. Nous utilisons généralement du carbure de tungstène contenant comme liant 3% de cobalt pour les pistons, et 12% de cobalt pour la matrice.

Pour améliorer la tenue des carbures, la matrice et les pistons sont enfoncés à force dans les frettes d'acier D et D', elles-mêmes autofrettées.

A l'extérieur des frettes se trouvent les anneaux de protection S et S' en acier doux, destinés à absorber par déformation l'énergie qui serait libérée en cas de rupture de frettes. Ils sont également utilisés pour l'établissement de contacts électriques sur les pistons et la matrice ainsi qu'éventuellement pour le refroidissement de l'appareil.

L'étanchéité entre la cellule de mesure E soumise aux fortes pressions et l'extérieur est assurée par les joints F et G. En dehors de ce rôle de fermeture les joints contribuent également à la tenue des carbures, en créant pour la matrice, une composante de poussée axiale, et pour le piston, un "soutien latéral" décroissant depuis

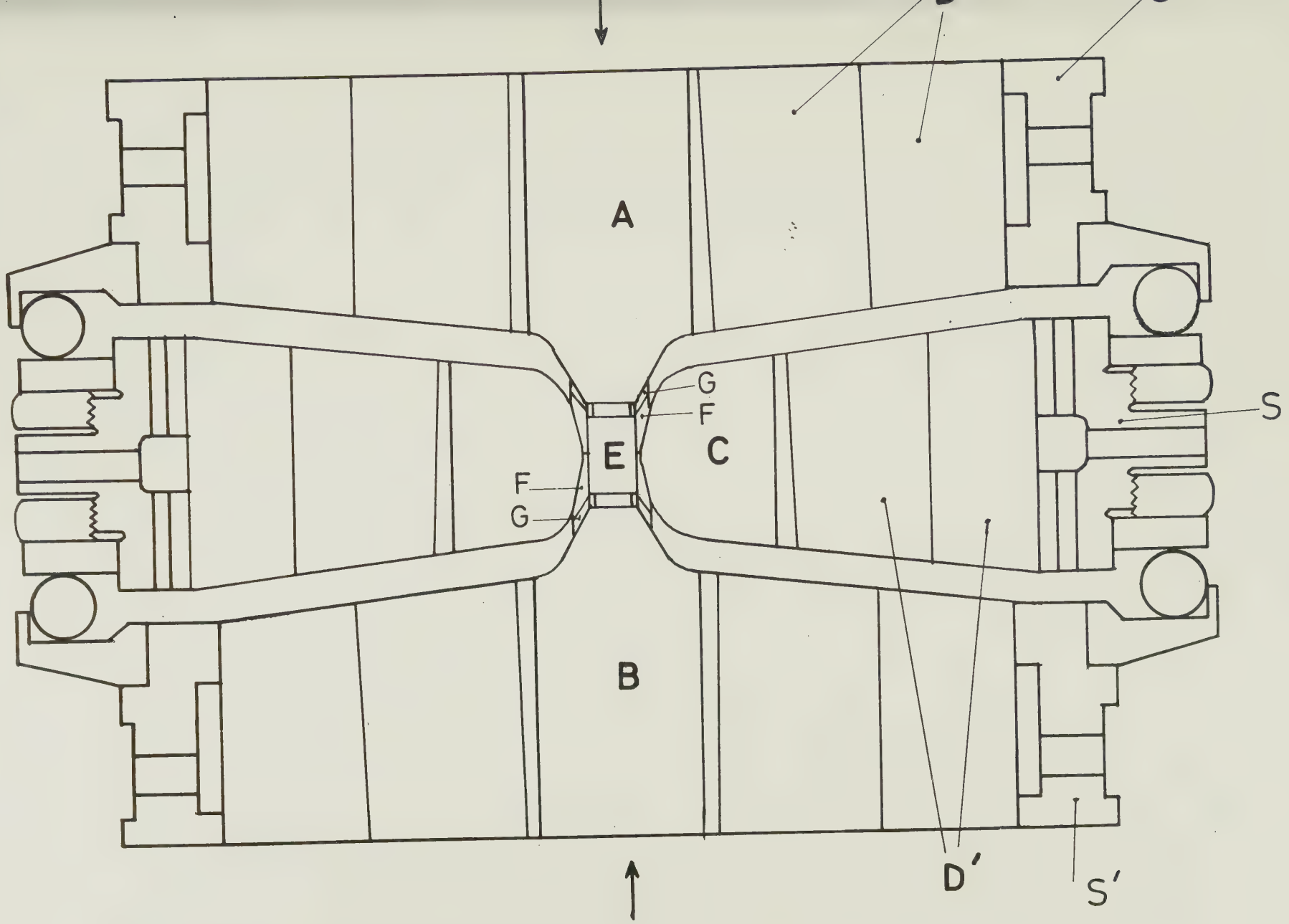



Figure 1: Coupe du belt (échelle 1)
A-B: pistons C: matrice D-D': frettes S-S': anneaux de protection F-G: joints

la région la plus sollicitée (section de piston minimale en contact avec la cellule) jusqu'à la base du joint tronconique (section de piston supérieure à la section minimale). En ce qui concerne la matrice, la composante de poussée axiale permet une dilatation de son profil intérieur un peu au-delà du domaine élastique sans rupture immédiate, ce qui augmente sa longévité. Ce phénomène est à comparer à l'accroissement d'allongement avant rupture des éprouvettes de traction étirées en présence d'une contrainte hydrostatique (4). Ce sont les joints également qui, par leur compression et leur extrusion, permettent le rapprochement des pistons et l'augmentation de la pression dans la cellule. Enfin le passage des fils de mesure se fait par des fentes hélicoïdales ménagées dans ces joints et rebouchées ensuite par du ciment d'alumine.

Les différents rôles que remplissent ces joints déterminent leur conception. Servant de passage aux fils de mesure ils doivent être isolants électriquement ou tout au moins possèder des parties isolantes; assurant l'avance des pistons ils doivent pouvoir aussi s'extruder et se comprimer et cependant, avoir une tension de cisaillement et un coefficient de frottement joint sur carbure suffisants pour assurer l'étanchéité jusqu'aux plus hautes pressions possibles. Pour le profil de matrice et de pistons que nous utilisons, la meilleure solution trouvée a été l'emploi d'un joint composite en trois parties appelé "joint sandwich". Il est formé d'un cône mince en pyrophyllite d'épaisseur 0,75mm, d'un cône en acier doux d'épaisseur 0,25mm et d'un cône épais profilé en pyrophyllite épousant la forme de la matrice. Le cône en acier intercalé entre les deux joints en pyrophyllite substitue à la tension de cisaillement $\tau$ qui existerait dans un cône monobloc en pyrophyllite, un coefficient de frottement acier sur pyrophyllite supérieur à $\tau$ . Il en résulte que le joint sandwich s'extrude moins facilement que le joint monobloc en pyrophyllite de même dimension et permet ainsi de contenir de plus hautes pressions.

B) La presse hydraulique.

Le belt est mis sous une presse hydraulique de poussée maximale de 150 tonnes réalisée au laboratoire. Sa caractéristique principale est d'avoir un frottement très réduit entre piston et cylindre, permettant une montée du piston régulière à très faible vitesse. Cette condition est nécessaire de manière à ce que les jeux, inévitables entre les différents constituants solides du volume utile de l'appareil haute pression, puissent être comblés par le fluage des divers matériaux, et ceci assez lentement pour éviter les cassures des conducteurs électriques en particulier. De plus, ainsi qu'on le verra plus loin, la pression existant dans la cellule de mesure est déduite d'un étalonnage à partir de la poussée exercée par la presse, et comme la détermination expérimentale du frottement n'est pas très précise, l'incertitude sur la valeur de la poussée est d'autant plus réduite que le frottement est faible; ainsi on peut admettre que la poussée est proportionnelle à la pression d'huile dans le pot de presse. Cette pression est généralement mesurée à l'aide d'un manomètre du type Bourdon dont la précision est de 1/1000. Elle peut être également déterminée par un capteur électrique de pression à jauges de contraintes dont la précision est de 2/1000.

On utilise de préférence le capteur électrique lorsqu'un enregistrement de la pression d'huile est nécessaire, par exemple pour réaliser au cours de différents essais des montées en pressions rigoureusement identiques. Il est employé également pour étudier à température fixe l'évolution d'un phénomène en fonction de la pression (cas des étalonnages). Pour notre part nous avons utilisé principalement l'indication du manomètre car nos mesures s'effectuaient à pression fixe.

La figure 2 montre l'installation que nous avons utilisée.

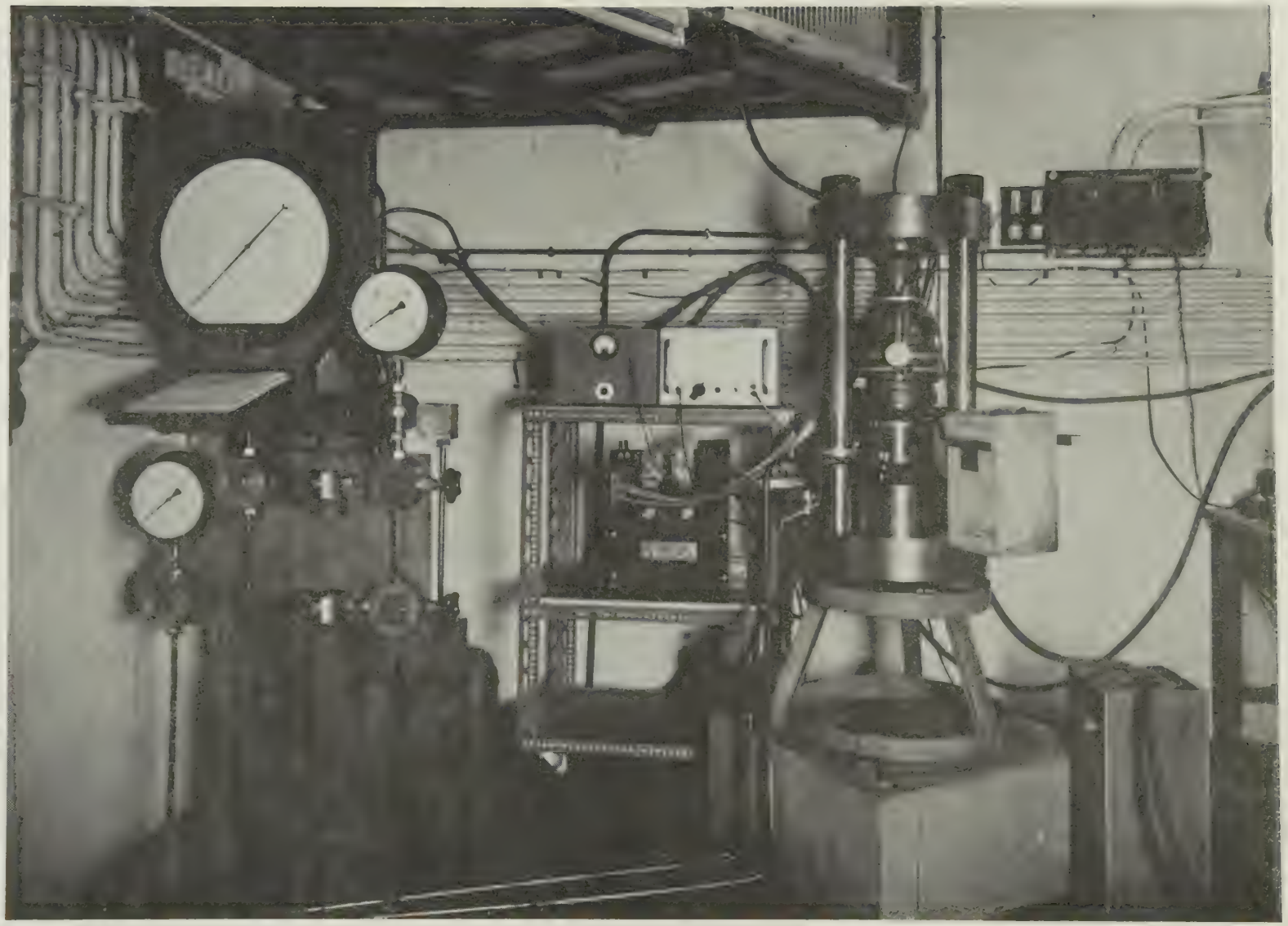


Figure 2 : Vue de l'installation haute pression.

## II. DETERMINATION DE LA PRESSION DANS LE BELT.

Dans les appareils haute pression du type belt on ne peut pas calculer la pression par la formule de définition P = F/S, F étant la poussée et S la surface sur laquelle elle s'applique. En effet dans le belt, on ne connait pas la surface totale sur laquelle s'applique la poussée parce qu'il est pratiquement impossible de mesurer le diamètre du joint qui augmente continûment avec la pression. D'autre part la répartition de la poussée sur cette surface variable est également inconnue. Ne pouvant pas calculer la pression à l'intérieur de la cellule on la détermine à l'aide d'étalons. Le choix des étalons dépend de la gamme de pression et du type de mesures effectuées. Certains étalons déterminent des points fixes, d'autres permettent un étalonnage continu. Parmi ces derniers, citons la jauge à résistance de manganine utilisable lorsqu'on travaille en milieu fluide dans de grands volumes; dans notre cas nous n'avons pu l'employer car le volume dont nous disposions était trop petit. Nous nous sommes donc servis des points fixes donnés par les transitions polymorphiques de certains métaux, la pression de ces transitions ayant été déterminée par ailleurs.

De nombreuses études ont été faites concernant aussi bien le choix des transformations pouvant servir de points fixes que la détermination de leur pression de transition. Les critères qui ont prévalu pour le choix des points fixes sont les suivants :

1) le paramètre à mesurer doit présenter une grande variation à la transition

2) la cinétique de la transformation doit être favorable (temps de transformation court et zone d'indifférence faible; la zone d'indifférence est l'intervalle de pression où les deux phases étant en présence on n'observe aucune évolution en fonction du temps vers l'une ou l'autre).

3) la température doit avoir peu d'influence sur la pression de transition (dP/dT petit).

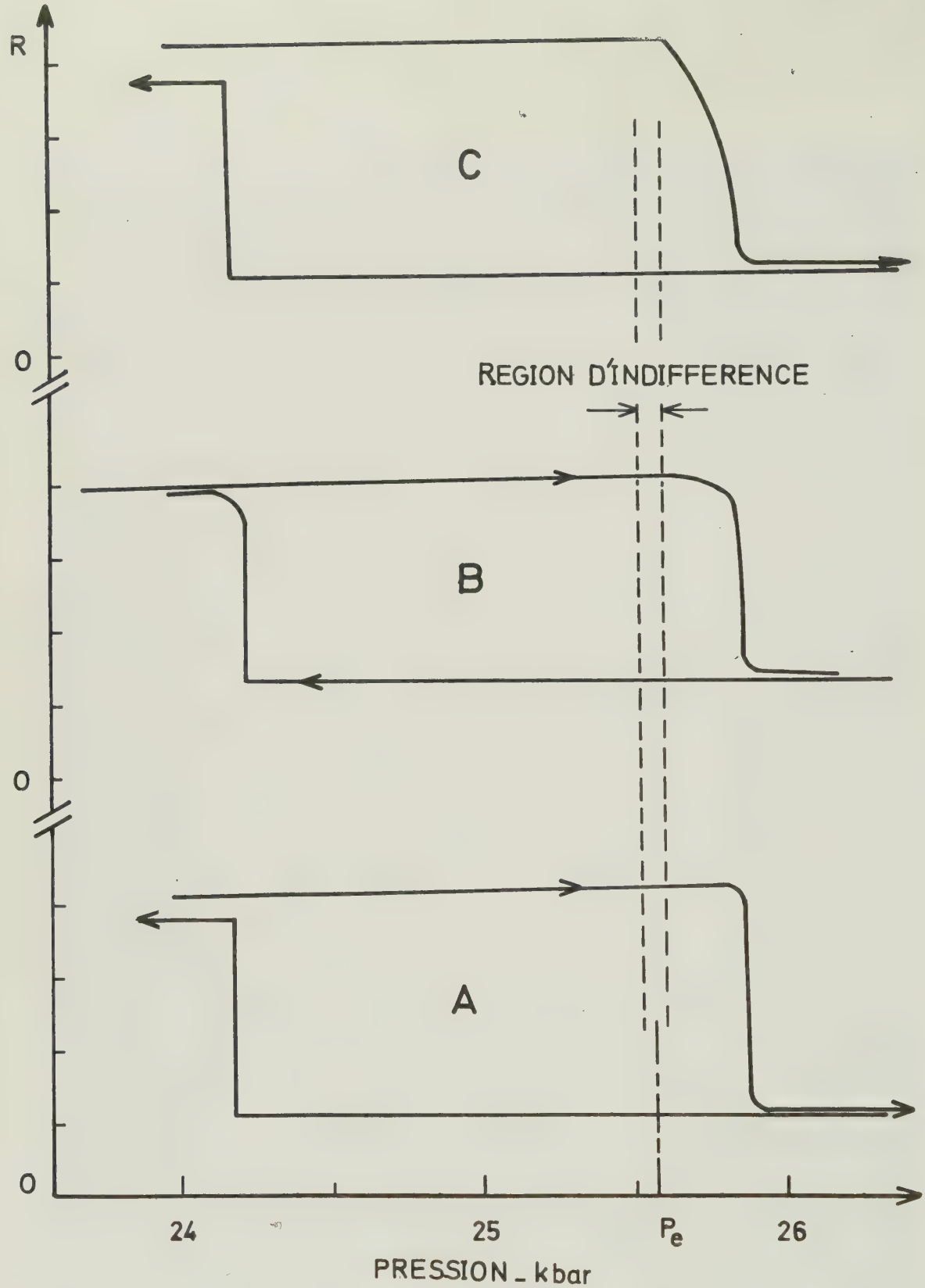



Figure 3

ésistance du bismuth à la transition I-II en fonction de la pression
'après Zeto (réf. 9-10)

: Bi dans un liquide

: Bi dans du chlorure d'argent

: Bi dans de la résine.

4) la substance doit pouvoir être obtenue à l'état très pur.

Jusqu'à 60 kbar le choix s'est fixé sur les transitions suivantes (5) :

| | | |
|---|---|---|
| Hg L ⟶ S | à 7,569 ∓ 0,002 kbar | à 0°C |
| Bi I-II | à 25,5 ∓ 0,06 kbar ) | |
| Tl II-III | à 36,7 ∓ 0,3 kbar ) | à 25°C |
| Ba I-II | à 55 ∓ 2 kbar ) | |

Ces pressions de transitions sont les pressions d'équilibre définies comme le milieu de la zone d'indifférence, celle-ci étant supposée centrée par rapport à l'hystérésis propre de la transformation. Les pressions de transition du mercure et du bismuth ont été déterminées à l'aide d'une balance de pression (6). Les transitions du thallium et du baryum ont été déterminées dans un appareil du type piston-cylindre, la pression étant calculée par le rapport de la force appliquée sur la surface, des corrections étant effectuées pour tenir compte des frottements. Les transitions sont repérées par la discontinuité de volume pour le thallium (7) et par la discontinuité de résistance pour le baryum (8).

Le fait que les pressions de transition données plus haut soient les pressions d'équilibre pose un problème pour leur utilisation dans un belt, où les transitions ne peuvent être obtenues qu'à pression croissante, à cause de l'hystérésis de l'appareil qui est très importante et dont la grandeur n'est pas constante. Il faudrait donc dans un belt prendre pour pression de transition la pression d'équilibre augmentée de la demi-hystérésis de la transformation. Cette dernière grandeur est difficile à évaluer car elle dépend du milieu entourant l'échantillon. Les mesures de Zeto (9-10) ont montré que la transition I-II du bismuth commence à une pression plus faible en milieu solide qu'en milieu fluide (voir figure 3) et donc à une valeur plus proche de la pression d'équilibre. Bien que l'hystérésis dépende également un peu de facteurs qui

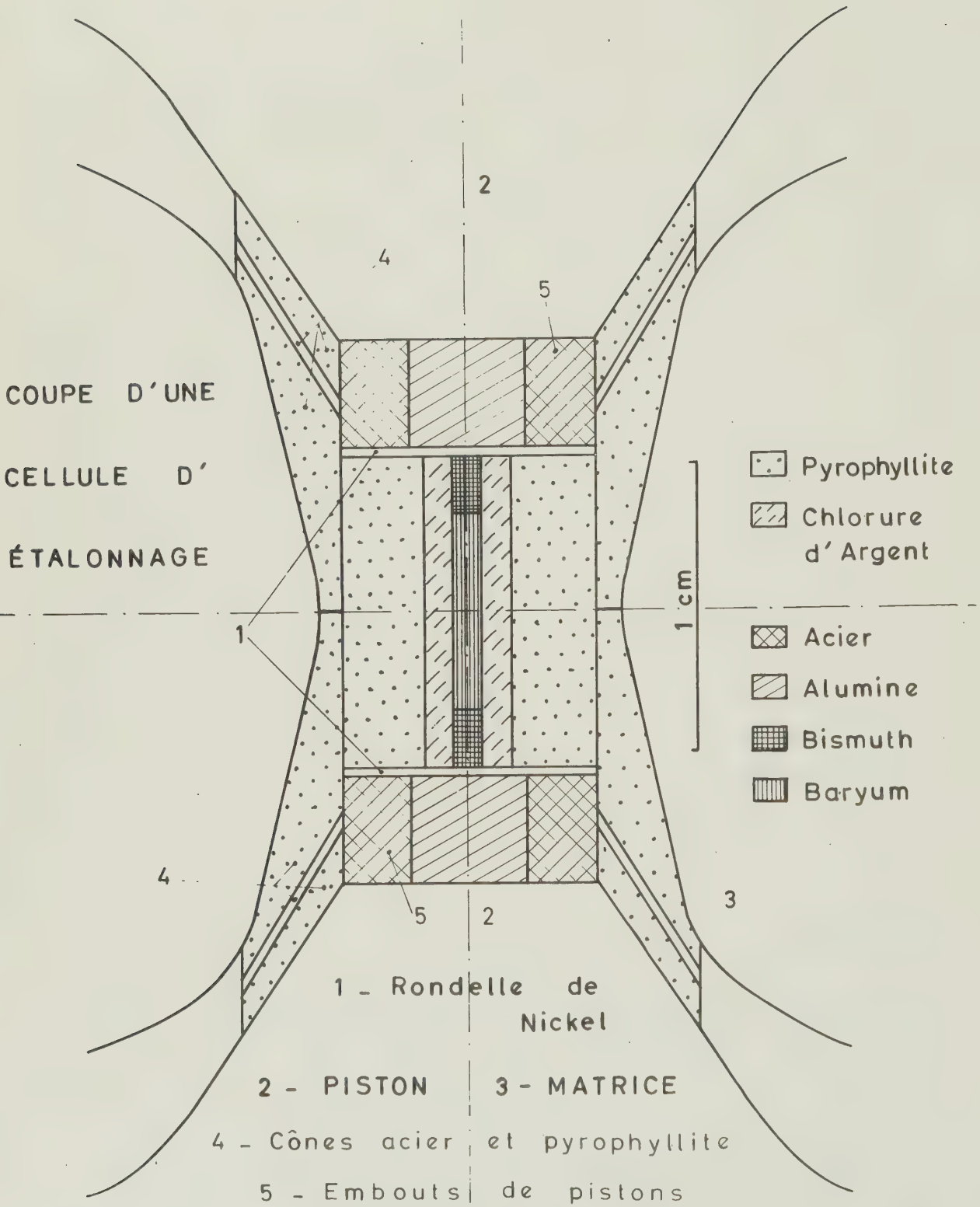



Figure 4

Cellule d'étalonnage en milieu solide

peuvent être différents dans les mesures de Zeto et dans les nôtres, nous avons admis pour le bismuth que la pression dans la cellule au moment du début de la transition observée en milieu solide était la pression d'équilibre de la transition. En l'absence de mesures identiques sur le thallium et le baryum, et dans l'ignorance de la vraie valeur de l'hystérésis de leur transformation nous avons également adopté cette convention pour ces deux étalons comme cela est généralement fait.

Comme nous le verrons plus loin nous avons été amenés à effectuer nos mesures dans deux types de cellules différents, les unes utilisant un milieu compresseur solide, les autres un milieu compresseur fluide. Nous avons donc dû réaliser des étalonnages correspondant à ces deux types de cellules.

Pour les cellules utilisant un milieu compresseur solide les étalonnages ont été effectués dans une cellule en pyrophyllite et chlorure d'argent représentée sur la figure 4. Les étalons, Bi, Tl, Ba, sous forme de fils de 1mm de diamètre sont placés dans un tube de chlorure d'argent de diamètre extérieur 3 mm. Le chlorure d'argent est choisi en raison de sa tension de cisaillement très faible qui en fait un bon milieu transmetteur de pression. Cette même particularité permet de réduire les phénomènes de "cavitation"! En effet les transformations de phase que nous utilisons comme points fixes sont des transformations de structure cristallographique, la transition s'effectuant avec une diminution de volume qui peut être importante (dans le cas du bismuth $\Delta V\ (I-II)/V = 3,5\%$; si le matériau est trop rigide il comble difficilement l'espace laissé vide par la contraction de l'étalon, et la pression diminue légèrement à son niveau, c'est le phénomène de cavitation.

Les transitions étant repérées par les discontinuités de résistance électrique qui se produisent au moment des transformations de phase, les différents étalons sont

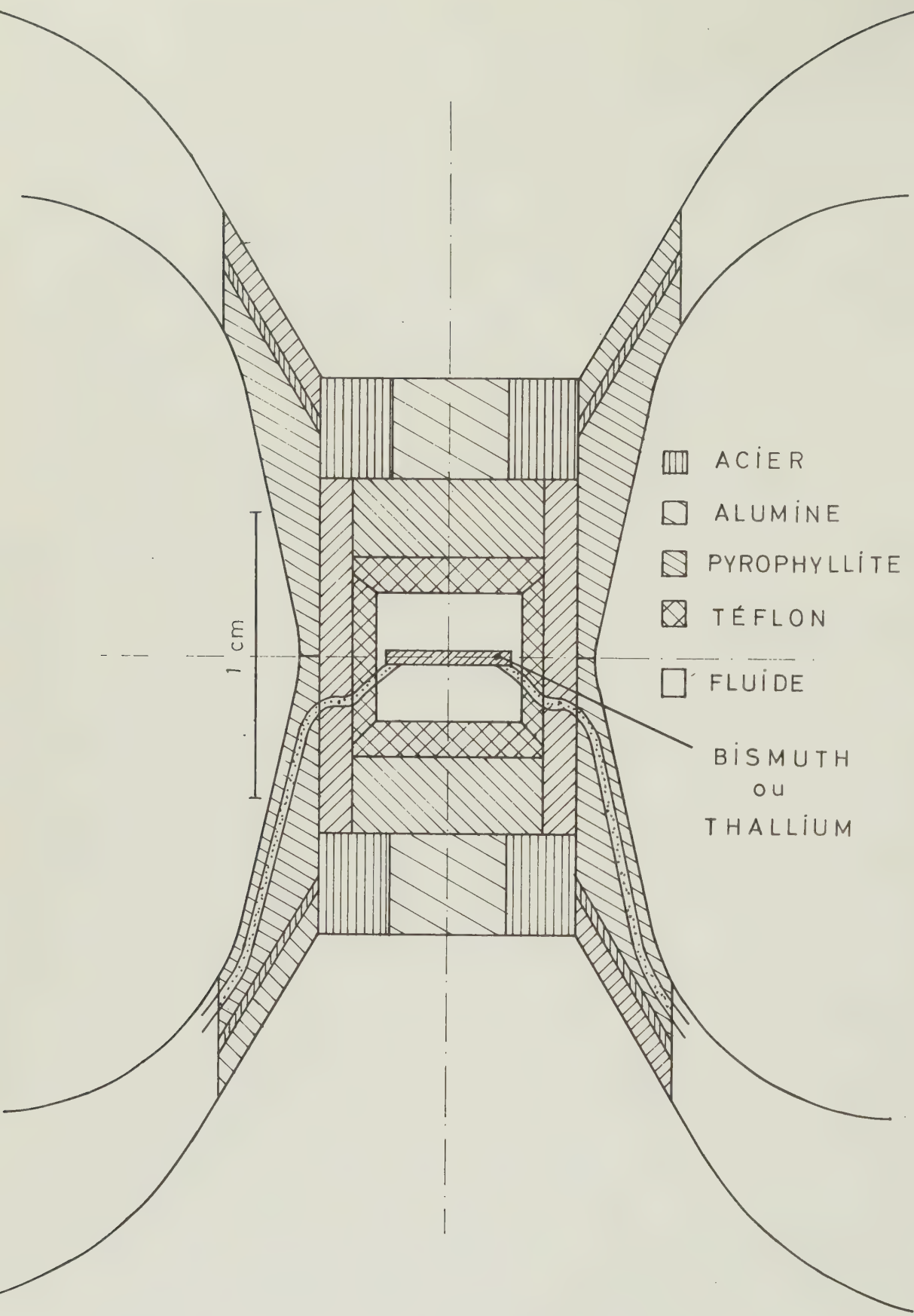



Figure 5

Cellule d'étalonnage en milieu fluide.

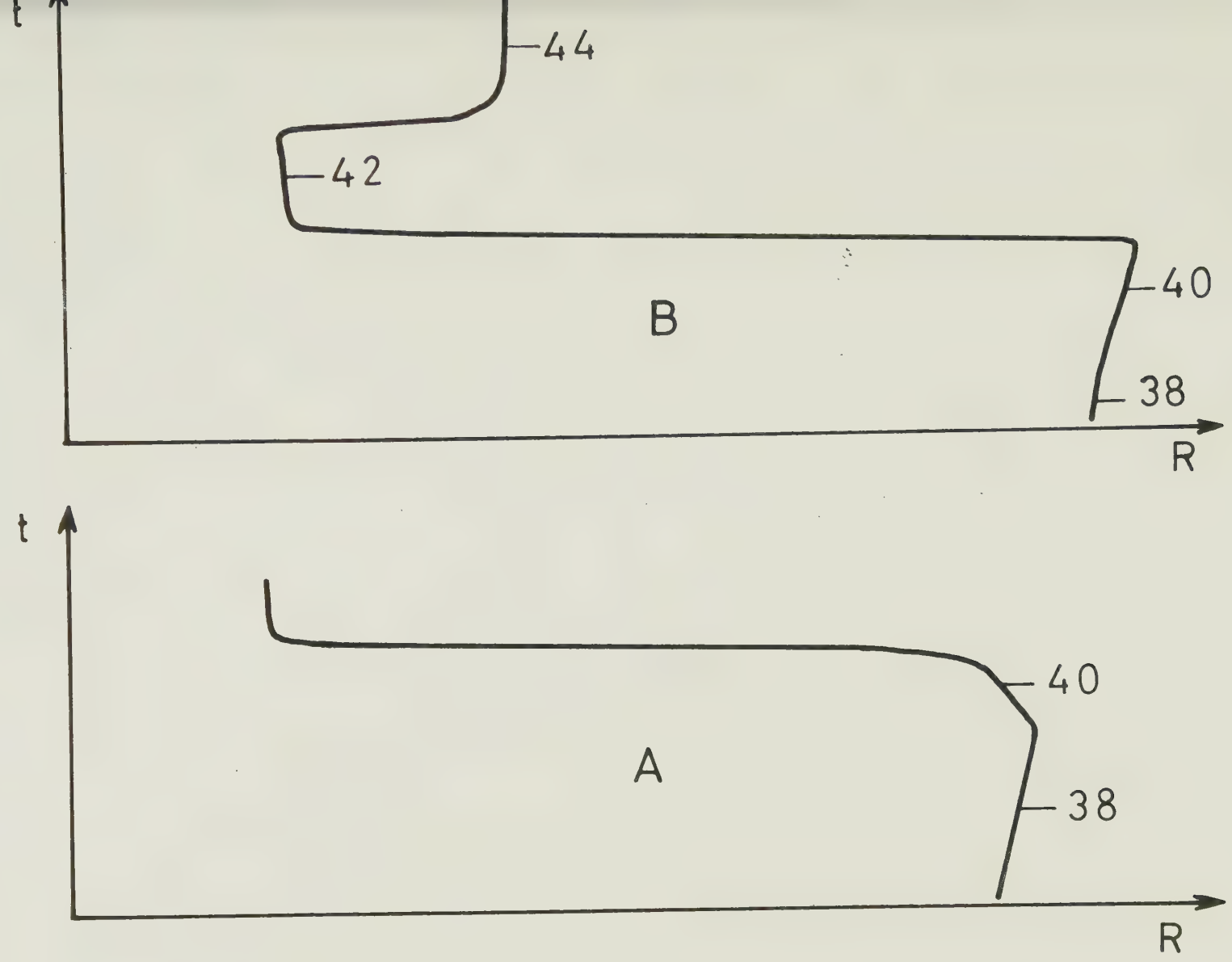



Fig. 6 Enregistrement de la résistance du Bismuth à la transition 1-11, en fonction du temps.
Les chiffres indiquent la pression d'huile en $kg/cm^2$.
A : échantillon non cuivré. B: échantillon cuivré.

placés en série entre les pistons, les amenées de courant et les prises de tension se faisant par l'intermédiaire de ces pistons. La figure 4 montre la disposition des étalons lorsqu'on utilise, uniquement, du bismuth et du baryum. Le baryum est placé au centre de la cellule pour le protéger de l'oxydation. Lorsqu'on veut repérer simultanément les transitions du bismuth, du thallium et du baryum, on réalise une prise de tension intermédiaire permettant d'enregistrer comme précédemment le bismuth et le baryum en série d'une part, et le thallium seul, d'autre part. En effet la discontinuité de résistance à la transition du thallium étant très faible, elle est difficile à repérer si le thallium est en série avec les autres étalons.

Pour les mesures de point de Curie nous avons effectué un étalonnage en milieu fluide (fig. 5) avec une cellule analogue à la cellule de mesure (voir fig.17). L'étalonnage des cellules en milieu compresseur fluide s'est révélé difficile. En effet dans un belt, en milieu transmetteur de pression solide, les jonctions électriques entre les pistons et les fils étalons, disposés comme l'indique la figure 4, sont faciles à établir et deviennent d'autant meilleures que la pression augmente, par contre en milieu fluide il en va tout autrement. En effet si les contacts électriques sont établis par simple pression le fluide a tendance à s'infiltrer entre les deux pièces détruisant ainsi le contact. Il est alors nécessaire d'effectuer une mesure de résistance à quatre fils en soudant sur l'étalon deux fils d'amenée de courant et deux fils de prise de tension; or on sait que le bismuth, le thallium et le baryum se soudent très mal. Sur le bismuth et le thallium les fils de mesure en cuivre, étaient soudés à l'aide d'une soudure à base d'indium à bas point de fusion. Avant la soudure il est nécessaire de cuivrer les extrêmités de l'étalon pour éviter la formation d'alliages qui peuvent rendre la transition moins franche et déplacer la pression de transition (11-12). On peut remarquer cet effet sur la figure 6 où nous avons tracé la résistance du bismuth à la transition I-II en fonction du temps (la poussée variant régulièrement avec le temps), la courbe A étant obtenue sans cuivrage et la

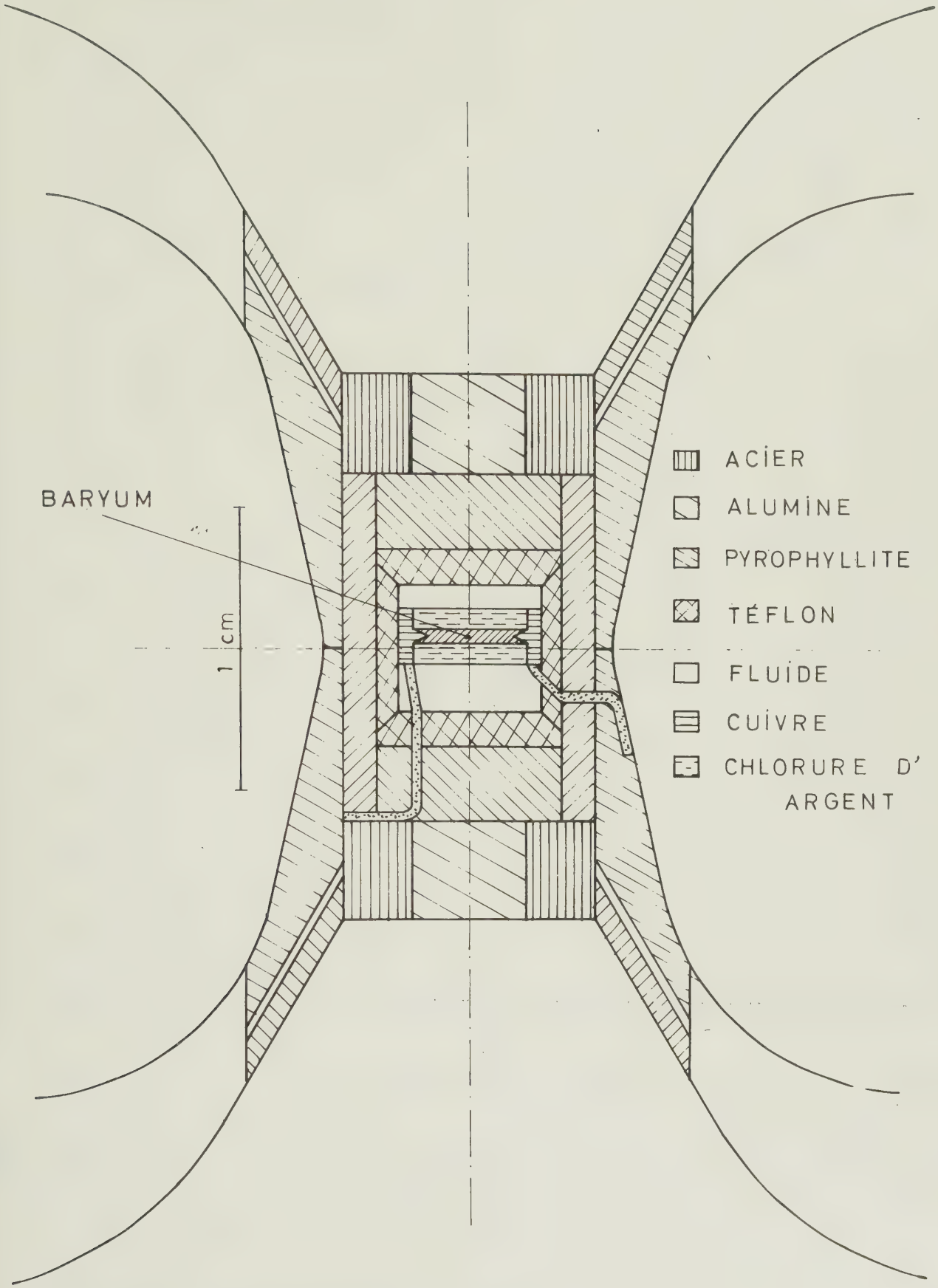



Figure 7

Cellule d'étalonnage en milieu fluide pour le baryum.

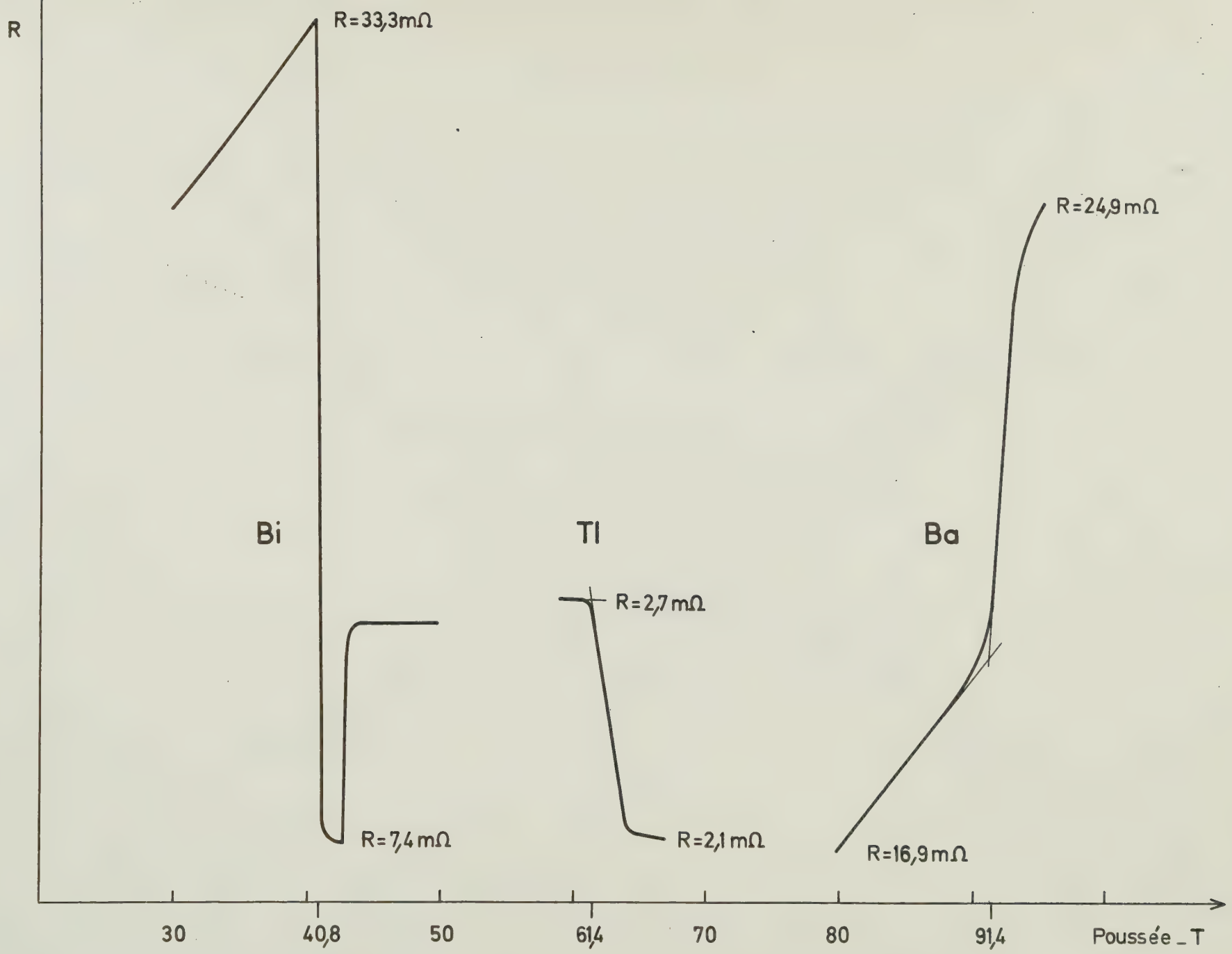



Fig. 8 Transition du Bismuth, du Thallium et du Baryum en milieu fluide en fonction de la poussée

courbe B avec cuivrage. La cassure que l'on observe sur la courbe A est certainement due à la formation d'alliage. La longueur totale du fil de bismuth est de 4,5mm dont environ 1mm est utilisé pour les soudures des fils de mesure, s'il se forme un alliage à cet endroit cela n'est pas négligeable vis à vis de la longueur totale du fil étalon. La transition observée en fluide est extrêmement raide, l'écart en pression entre les points marqués 40 et 42 sur la figure 6 étant d'environ 1,2 kbar.

En ce qui concerne le baryum il n'a pas été possible de réaliser de soudure sur cet échantillon à cause de son oxydation très rapide. Nous avons donc effectué l'étalonnage avec un montage d'échantillon légèrement différent qui est représenté sur la figure 7. Le baryum est enfilé dans un tube en chlorure d'argent et à chaque extrémité on enfonce à force un petit contact pointu en cuivre sur lequel sont soudés les fils de mesure, tout ce montage se faisant sous huile de vaseline. L'ensemble formé du baryum, du chlorure d'argent et des contacts de cuivre est ensuite enfilé légèrement à force dans la capsule de téflon. Les contacts en cuivre s'appuyant sur les parois de la capsule de téflon on ne risque pas de perdre le contact au cours de la compression. Au cours de cet étalonnage on utilise comme fluide transmetteur de pression, un mélange de n-pentane et d'iso-pentane au lieu du mélange n-pentane et alcool iso-amylique utilisé habituellement, ce dernier mélange attaquant et dissolvant rapidement le baryum. Ceci ne modifie pas l'étalonnage comme l'ont montré des mesures de résistance électrique faites sur le nickel dans une cellule semblable (13).

La figure 8 montre les transitions Bi I-II, Bi II-III, Tl II-III et Ba I-II obtenues en fluide en fonction de la poussée sur le belt. La figure 9 donne la courbe d'étalonnage du belt, soit la pression à l'intérieur de la cellule de mesure en fonction de la poussée.

Influence de la température sur l'étalonnage.

Les étalonnages ont été effectués à température ambiante et on a supposé comme cela se fait habituellement

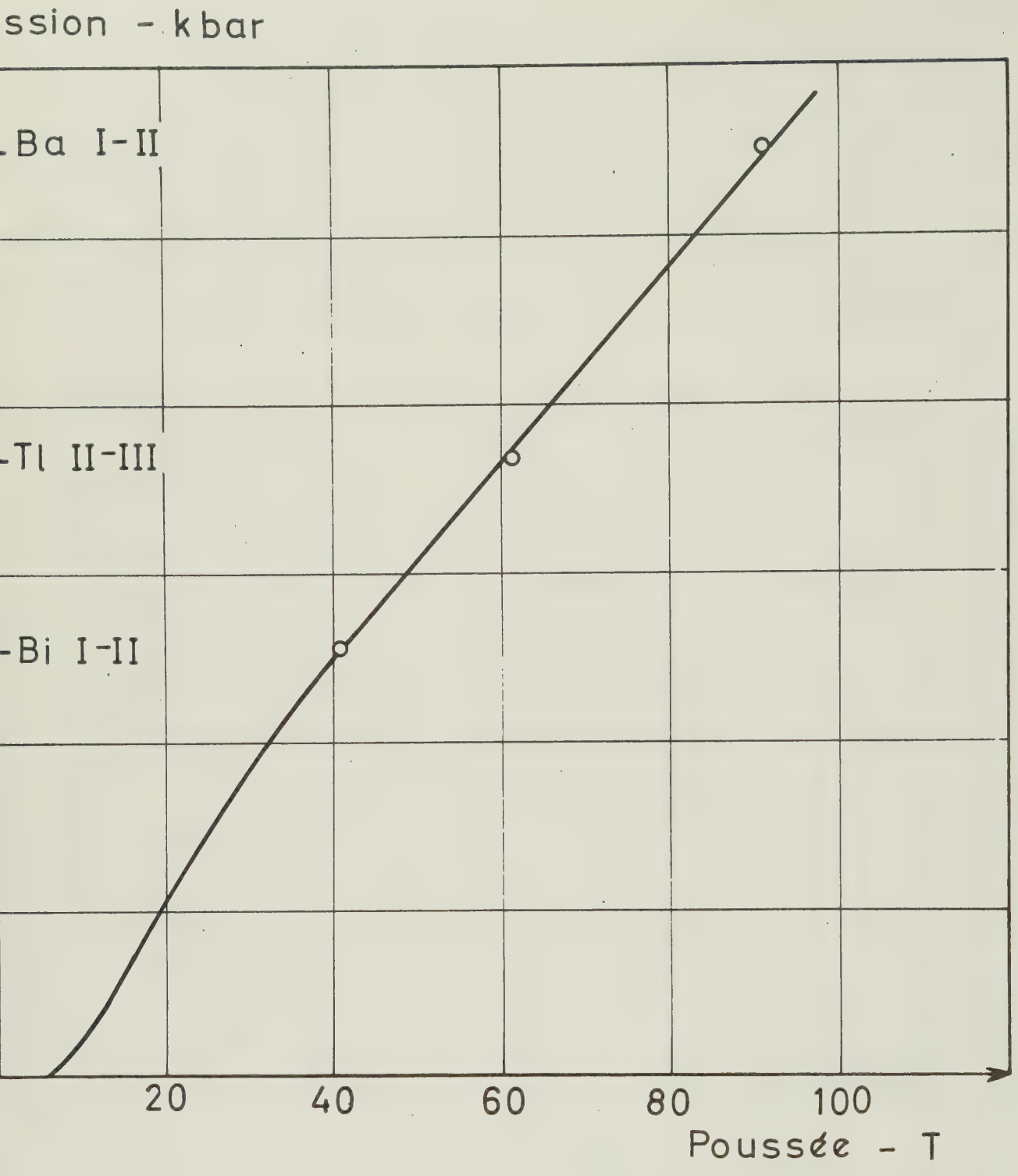



Figure 9

Courbe d'étalonnage : pression dans la cellule en fonction de la poussée.

qu'au cours du chauffage à poussée constante la pression à l'intérieur de la cellule n'est pas modifiée. On peut examiner les conséquences d'une telle hypothèse en ce qui concerne les mesures de point de Curie. Celles-ci se font à des températures peu élevées (environ 300°C), donc s'il y a un effet sur l'étalonnage il doit être faible.

Au cours du chauffage on refroidit l'ensemble de l'appareil par un courant d'air froid afin d'éviter l'échauffement des carbures et des joints; les joints qui ont une grande influence sur l'étalonnage de l'appareil restent ainsi à une température inférieure à 50°C. A l'intérieur de la cellule elle-même le chauffage produit deux phénomènes dont les effets s'opposent : au cours du chauffage les matériaux constitutifs de la cellule se dilatent ce qui tend à augmenter la pression dans la cellule alors que l'augmentation de la température favorise leur fluage, ce qui tend à diminuer cette pression.

Ces diverses remarques semblent bien justifier l'hypothèse faite au début de ce paragraphe à savoir que le chauffage à des températures modérées ne modifie pas l'étalonnage. D'autre part l'intervalle de température dans lequel on travaille est lui-même faible (50°C) par conséquent s'il y a modification de l'étalonnage ceci introduit une erreur qui est essentiellement systèmatique et ne modifie donc pas la forme des courbes.

En conclusion, compte tenu de l'erreur sur la détermination des pressions de transition, du degré de reproductibilité des étalonnages et de l'influence de la température sur l'étalonnage, la précision sur la pression est estimée à $\pm$ 2,5 kbar entre 20 et 60 kbar.

## III DISPOSITIF DE CHAUFFAGE ET REPERAGE DE LA TEMPERATURE.

### A) Dispositif de chauffage.

Le chauffage de l'échantillon sous pression est assuré par un petit four tubulaire en graphite (voir fig. 15, 16, 17, 20, 21), lui-même placé sous pression. Le chauffage est donc interne et permet d'obtenir des températures de l'ordre de 2000°C, ce qui est impossible lorsqu'on utilise un chauffage externe où l'ensemble de l'appareil haute pression est porté à la température d'expérience. Le tube de graphite, d'une résistance de l'ordre du centième d'ohm, est parcouru par un courant alternatif de fréquence 50 Hz, dont l'intensité fournie par le secondaire d'un transformateur peut atteindre 1000 A sous 5 volts. L'alimentation du four en courant se fait par l'intermédiaire des pistons. Dans les mesures de point de Curie la puissance consommée pour obtenir une température de 300°C est d'environ 250 watts; dans les essais de décomposition elle est d'environ 450 watts pour 1200°C.

Les variations de température à l'intérieur de la cellule de mesure peuvent s'effectuer à des vitesses comprises entre $\mp$ 0,05 deg. $s^{-1}$ et $\mp$ 10 deg. $s^{-1}$ grâce au dispositif schématisé sur la figure 10. Un moteur entraîne, par l'intermédiaire d'un réducteur variable et d'un réducteur fixe, la rotation d'un potentiomètre qui fait varier le courant de commande d'une self saturable. Cette self insérée dans le primaire du transformateur détermine le courant dans le secondaire et dans le four de graphite de la cellule haute pression. La vitesse de chauffage ou de refroidissement peut être modifiée, à tout moment, pendant le fonctionnement, permettant d'avoir des variations de température, très lentes, autour des points de transition sans allonger exagérément le temps des expériences.

Pendant le chauffage, le belt est refroidi extérieurement par une circulation d'air froid entre les pistons et la matrice. En effet si on laissait s'échauffer l'ensemble

CHAUFFAGE A VITESSE RÉGLABLE DE LA CELLULE SOUS PRESSION .

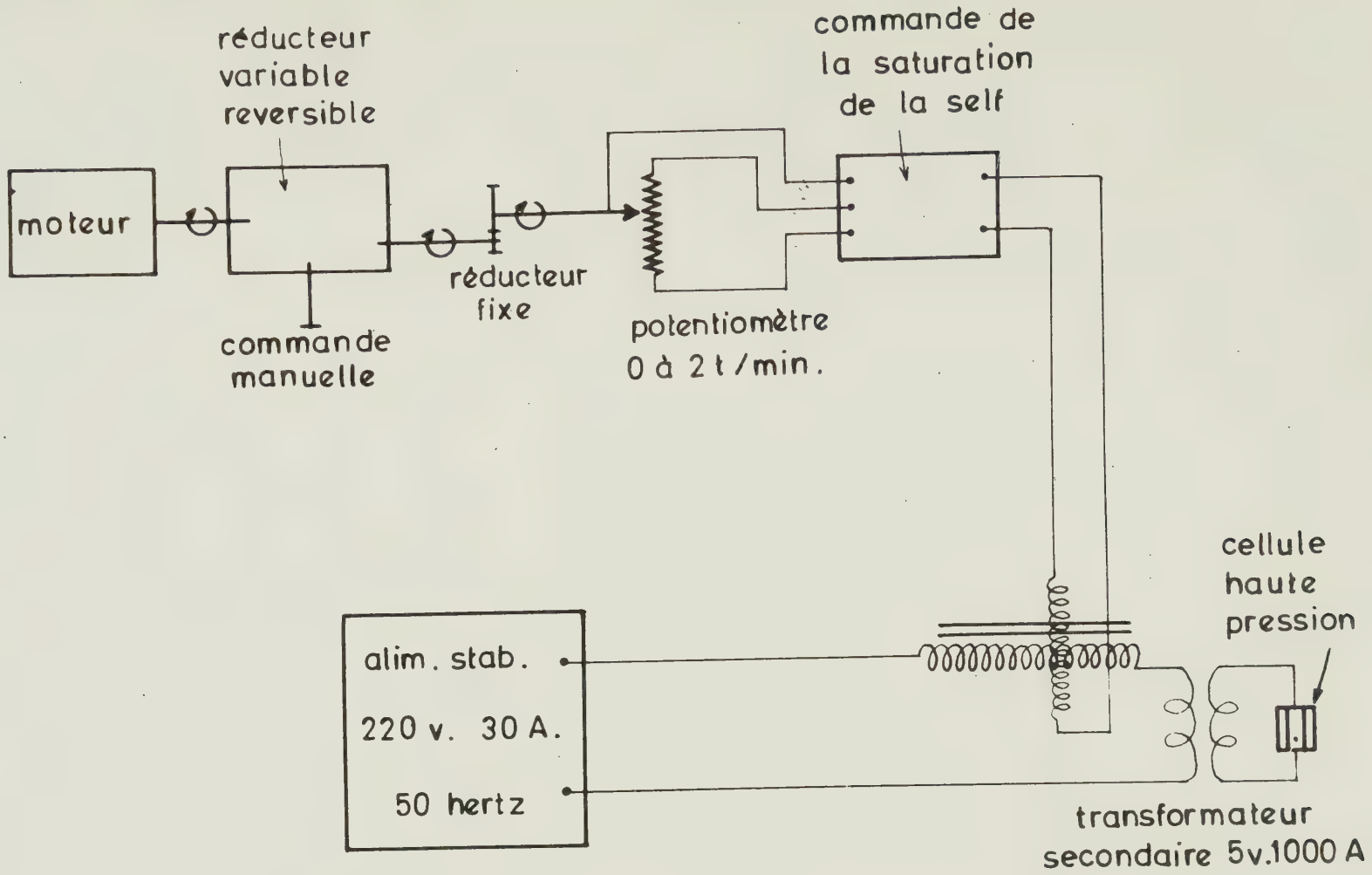



Figure 10

la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'acier et du carbure entraînerait une diminution du frettage des pièces en carbure qui ne travailleraient plus dans les meilleures conditions possibles. D'autre part les qualités mécaniques du carbure et de l'acier diminuent lorsque la température s'élève trop.

B) Mesure de la température.

La température à l'intérieur de la cellule haute pression est repérée à l'aide d'un thermocouple soit en chromel-alumel, soit en platine-platine 10% rhodium. La température lue par le thermocouple est entachée d'une erreur due à l'effet de pression sur le pouvoir thermoélectrique des métaux utilisés. Plus précisément, un thermocouple qui, à pression atmosphérique $P_o$ suit un trajet sur lequel sa température varie de $T_o$ à $T_1$ puis un trajet sur lequel la température varie de $T_1$ à $T_2$ en même temps que la pression passe de $P_o$ à $P_i$ a une force électromotrice donnée par :

$$1) \quad E = \int_{T_o}^{T_2} \left[\alpha_a(T) - \alpha_b(T)\right] dT + \int_{T_1}^{T_2} \left[\Delta\alpha_a(P_i\,T) - \Delta\alpha_b(P_i\,T)\right] dT$$

où $\alpha_a$ et $\alpha_b$ sont les pouvoirs thermoélectriques de chacun des éléments du thermocouple à $P_o$

et $\Delta\alpha_a$ et $\Delta\alpha_b$ leurs variations dues à la pression (14)

Le premier terme de l'équation 1) est la force électromotrice qui existerait si tout le circuit était à pression atmosphérique $P_o$, le deuxième terme est la force électromotrice due au fait qu'une partie du thermocouple est soumise à la pression. Ce terme n'est différent du zéro que lorsqu'il existe un gradient de température le long des fils de thermocouple soumis à la pression.

Le détermination de l'effet de la pression sur la force électromotrice des thermocouples est un problème difficile, qui n'est pas encore résolu de façon satisfaisante et sur lequel de nombreux auteurs se sont penchés depuis les premières mesures dues à Bridgman (15) dès 1918. Pour obtenir des mesures correctes de cet effet il faut éviter les gradients simultanés de pression et de température le long de l'élément thermosensible, mais également mesurer correctement la température et la pression. La réalisation de ces conditions est délicate dès que la pression dépasse quelques kilobars.

Les mesures les plus récentes pour le chromel, l'alumel, le platine et le platine 10% rhodium ont été effectuées par Freud (14) d'une part et par Getting (16) d'autre part, dans un appareil haute pression du type piston-cylindre, en utilisant un milieu transmetteur de pression solide. Ces auteurs ont employé une méthode similaire, le premier travaillant jusqu'à 40 kbar et 400°C, le second jusqu'à 35 kbar et 1000°C.

Sur la figure 11 nous avons représenté les corrections à ajouter aux températures lues par un thermocouple de chromel-alumel d'après (14) et (16), pour un gradient de 250°, la température variant de 20 à 270°C sur le parcours soumis à la pression. Sur cette figure on constate que pour ce thermocouple les corrections sont faibles ce qui nous a conduit à l'utiliser pour nos mesures de points de Curie. On voit d'autre part que l'accord entre les diverses mesures n'est pas très bon et que l'erreur possible sur ces corrections est grande. L'analyse des méthodes utilisées dans (14) et (16) ne permettant pas d'accorder plus de crédit à l'une qu'à l'autre de ces références dans le domaine de température dans lequel nous avons travaillé, aussi nous sommes-nous abstenus de toute correction sur les températures de Curie observées. Il en résulte une erreur possible, sur ces températures, inférieure à un degré et certainement très inférieure à 0,03 deg. $kbar^{-1}$ sur $d\Theta/dP$.

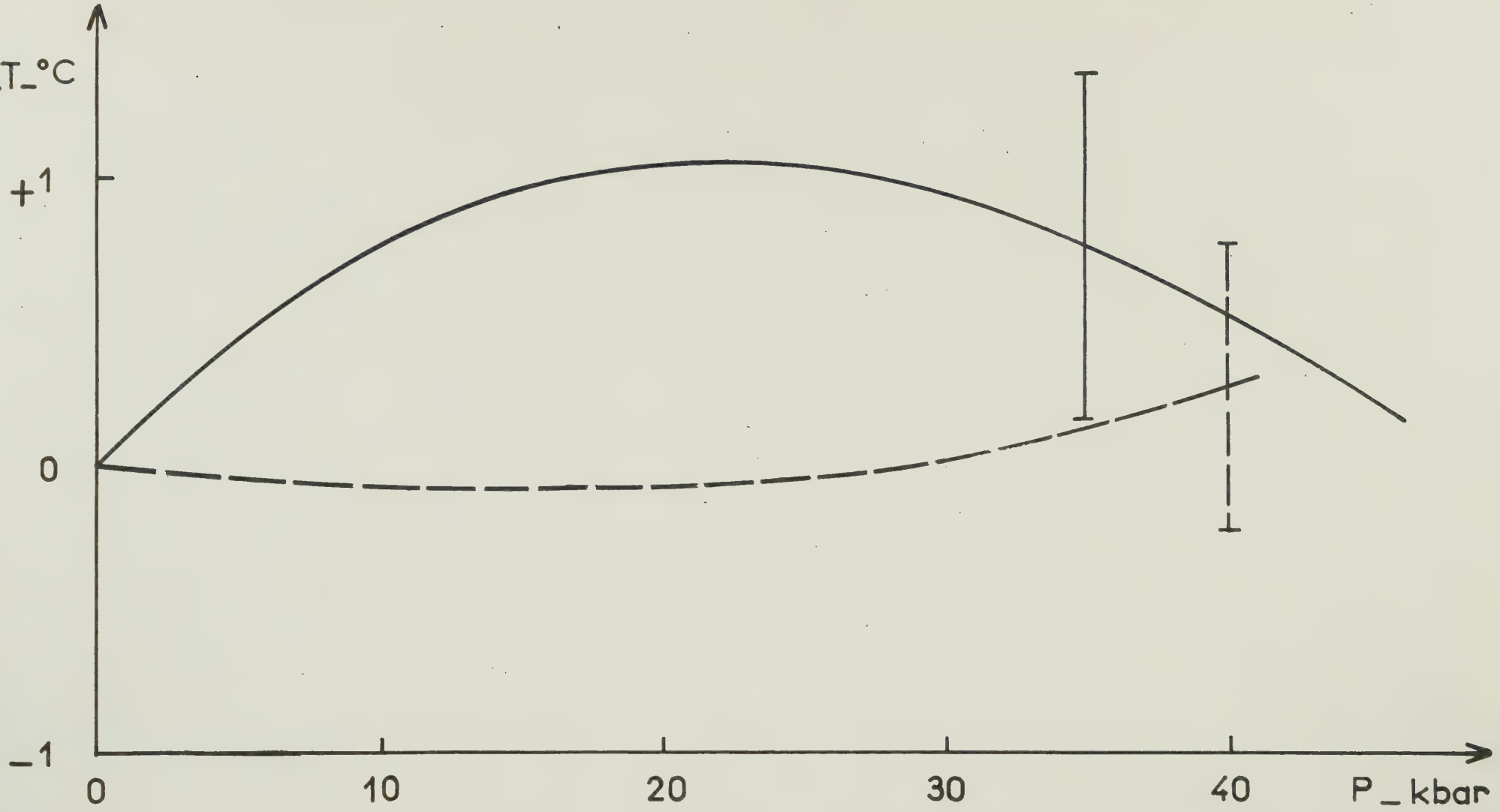



Figure 11. Effet de la pression sur un thermocouple de chromel-alumel pour un gradient de température de 250°C.
ΔT correction à ajouter à la température lue pour obtenir la température vraie
—— d'après Getting (réf. 16)
-— d'après Freud (réf. 14).

Dans les essais de décomposition nous avons utilisé à la fois des thermocouples de chromel-alumel pour les températures inférieures à 800°C et des thermocouples de platine-platine 10% rhodium pour les températures supérieures. Bien que dans ces domaines de température les corrections à apporter aux thermocouples de chromel-alumel soient certainement plus grandes que celles examinées précédemment, nous les avons également négligées car il n'est pas nécessaire dans ces essais de connaître la température précise. Pour les mesures effectuées avec des thermocouples de platine-platine 10% rhodium (pour lesquels les corrections sont nettement plus grandes) nous avons effectué une correction relative, de façon à ce que toutes les températures indiquées soient celles qu'on lirait en utilisant un couple de chromel-alumel. Pour effectuer ces corrections relatives nous avons utilisé les mesures réalisées par Hanneman (17-18-19) qui sont en assez bon accord avec celles qu'on peut déduire des travaux de Freud et de Getting (voir fig. 12). Les mesures de Hanneman ont été effectuées dans un belt c'est à dire dans des conditions très similaires à nos conditions d'expérience et c'est pourquoi nous avons préféré ces mesures aux autres bien que plus récentes.

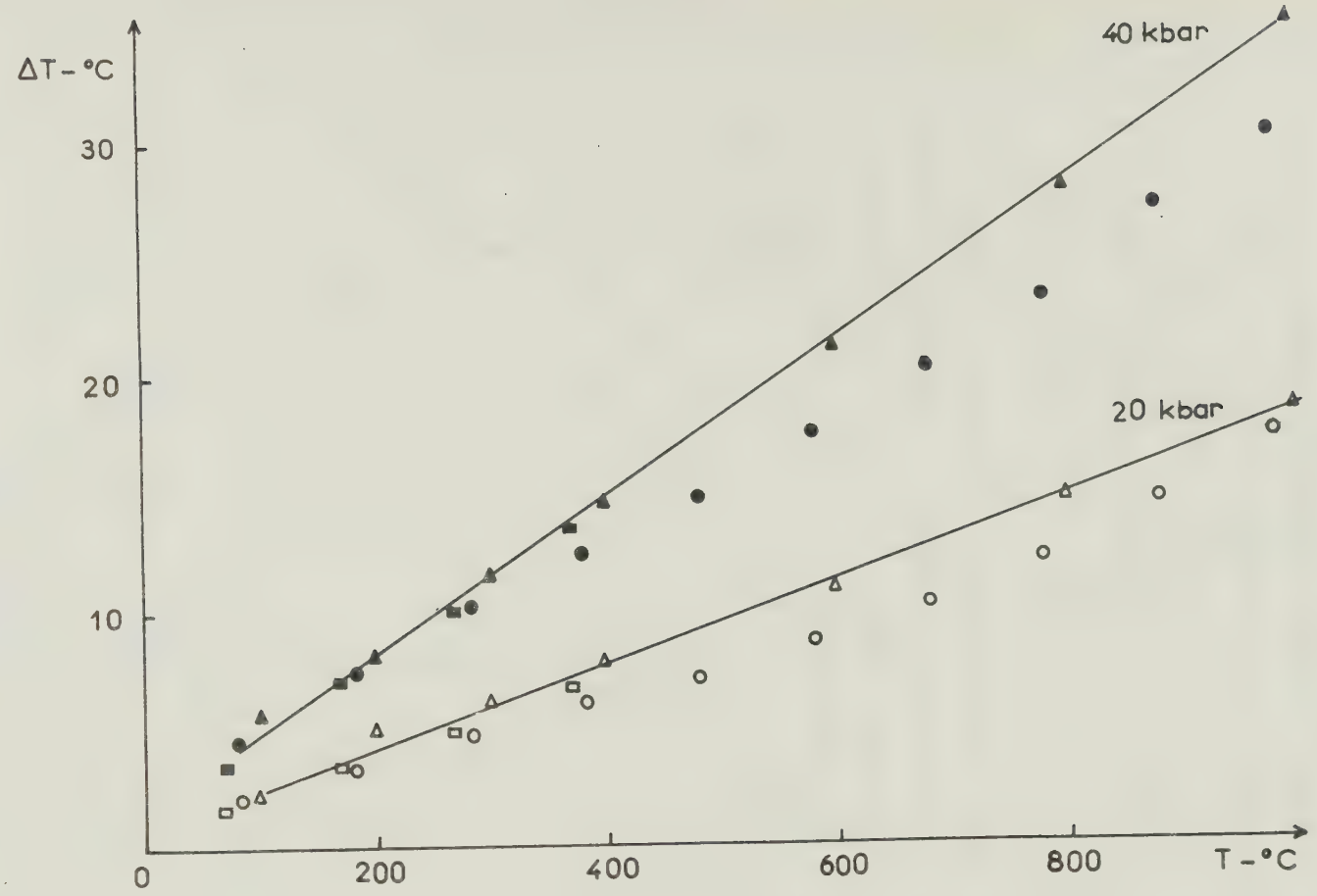



Figure 12. Effet de la pression sur les thermocouples. : corrections relatives en fonction du gradient de température à 20 et 40 kbar.
ΔT = T (lue par chromel-alumel) - T (lue par Pt/Pt 10%Rh)
▲ d'après Hanneman (réf. 19)
○ d'après Getting (réf. 16)
▫ d'après Freud (réf. 14).

## IV REPERAGE DU POINT DE CURIE.

La détermination du point de Curie se fait par la méthode du transformateur. L'échantillon sert de noyau à un micro-transformateur (voir fig. 17). Le primaire est parcouru par un courant constant, la tension au secondaire est alors proportionnelle à la perméabilité de l'échantillon.

Les échantillons que nous avons utilisés étaient sous forme de poudre de granulomètrie inférieure à 80 microns. Pour réaliser le noyau du transformateur qui a la forme d'un tore de diamètre extérieur 3,5mm, de diamètre intérieur 1,5mm et de hauteur 1,5mm, l'échantillon est compacté dans une microcapsule en platine d'épaisseur 0,05mm. Les bobinages comportent 5 spires et sont réalisés à l'aide d'un câble bifilaire fourni par Sodern sous la dénomination commerciale "Thermocoax". Ce câble est constitué par une gaine en acier inoxydable de diamètre 0,34mm à l'intérieur de laquelle se trouvent deux fils de diamètre 0,06 mm, l'un en chromel, l'autre en alumel; les fils sont isolés entre eux et isolés de la gaine par de la magnésie. Le "Thermocoax" est conçu pour la réalisation de thermocouple, ceci explique la nature des conducteurs se trouvant dans la gaine.

La self-inductance de chaque enroulement est proportionnelle au carré du nombre de spires, à la hauteur du tore et au logarithme du rapport de son rayon intérieur à son rayon extérieur. Avec nos conditions expérimentales on peut calculer que la valeur de la self inductance en microhenrys est environ égale à $3.10^{-2}\,\mu_r$, $\mu_r$ étant la perméabilité relative du noyau.

La figure 13 montre le schéma de principe de la chaîne de mesure. Un générateur délivre dans le primaire, un courant alternatif stabilisé de fréquence 1017 Hz et d'amplitude 100 mA, dont la stabilité relative est d'environ $10^{-4}$. Le champ magnétique créé par ce courant est de l'ordre de 1 oersted. La tension au secondaire est donnée par $V=L\,I\,2\pi\,f$

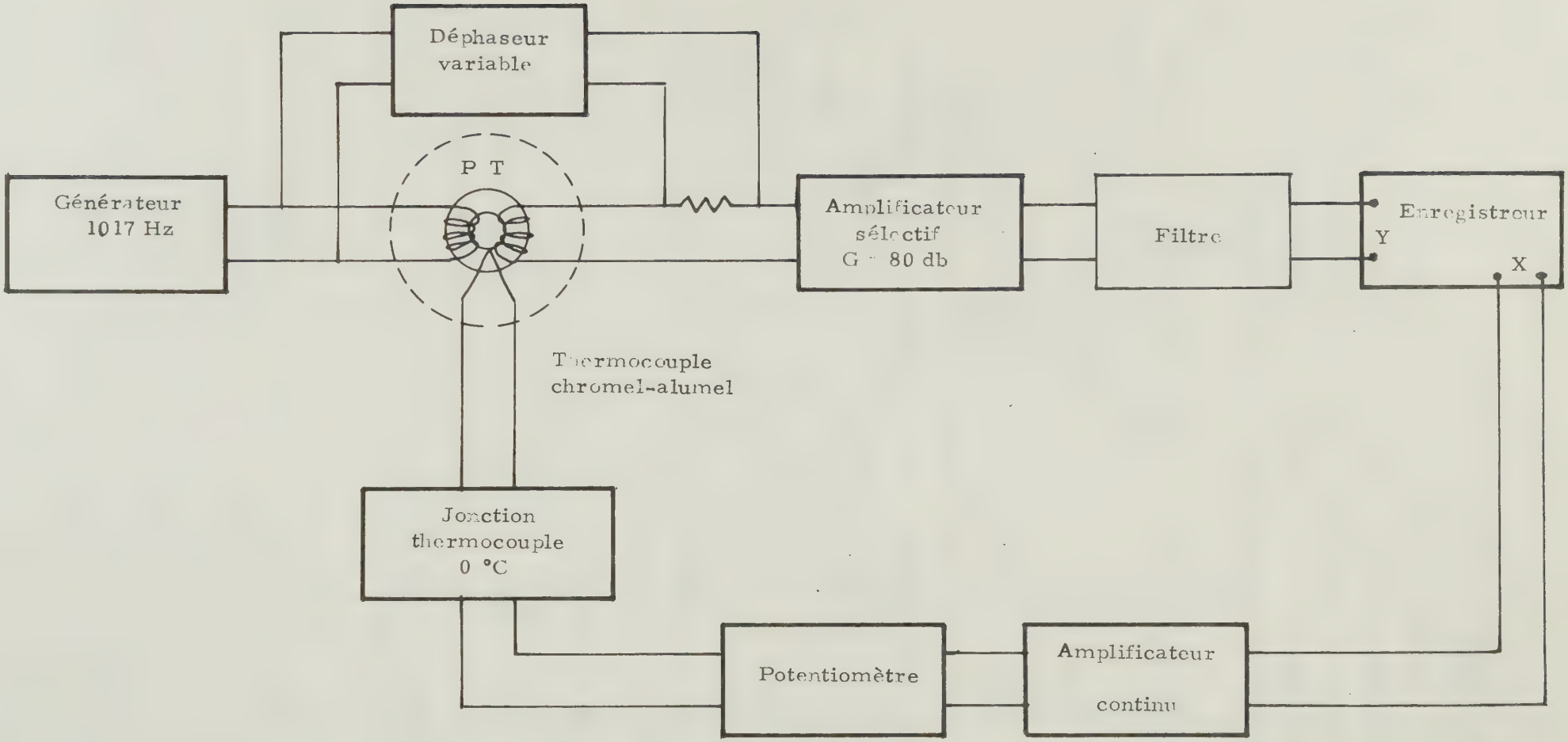



Figure 13 : Schéma de principe

(le rapport de transformation est de 1 et le coefficient de couplage est voisin de l'unité); elle devrait être de l'ordre 2mV, mais en fait on observe qu'il s'y superpose une tension parasite sensiblement constante provenant du couplage selfique et capacitif entre les fils des deux enroulements, qui se trouvent dans la même gaine. Pour améliorer la sensibilité de la méthode, on élimine cette tension additionnelle à l'aide d'un déphaseur, en ajoutant au secondaire du transformateur une tension alternative d'amplitude et de phase convenablement choisies. Celles-ci sont déterminées, dans la région paramagnétique, de façon à obtenir alors, au secondaire, une tension à peu près nulle. L'amplitude et la phase de cette tension additionnelle sont réglées à chaque pression et les règlages ne sont pas modifiés au cours du balayage en température. D'un essai à l'autre les règlages sont sensiblement équivalents. On observe une assez grande variation de l'amplitude de la tension parasite entre 0 et 20 kbar, cette amplitude variant assez peu ensuite entre 20 et 60 kbar. Le signal dont on a ainsi supprimé la tension parasite est alors envoyé sur un amplificateur sélectif à bande étroite centrée sur 1017 Hz et ayant un gain de 80 db avec une atténuation relative de 120 db pour la fréquence 50 Hz. La sortie de l'amplificateur est reliée par l'intermédiaire d'un filtre passe-bande à la voie Y d'un enregistreur XY.

La force électromotrice du thermocouple de mesure placé au contact de l'échantillon est enregistrée sur la voie X après avoir été amplifiée. A pression constante on enregistre donc directement les courbes $\mu(T)$. La figure 14 donne un exemple de ces courbes dans le cas de HoIG. La température de Curie est définie par l'intersection de la tangente à la courbe $\mu(T)$ au point d'inflexion et de la partie horizontale de la courbe, dans la phase paramagnétique; ce tracé introduit une erreur sur $\Theta$ inférieure à 0,25°C. L'étalement du signal en température est de 2° à pression atmosphérique, de 4° à 20 kbar et de 5° à 60 kbar, il ne varie pratiquement pas entre 20 et 60 kbar ce qui indique que la répartition des températures dans la cellule, ne varie pratiquement pas dans ce domaine de pression. La perméabilité de l'échantillon diminue lorsque la pression augmente et ceci d'autant plus rapidement que les contraintes anisotropes sont plus importantes comme nous le verrons

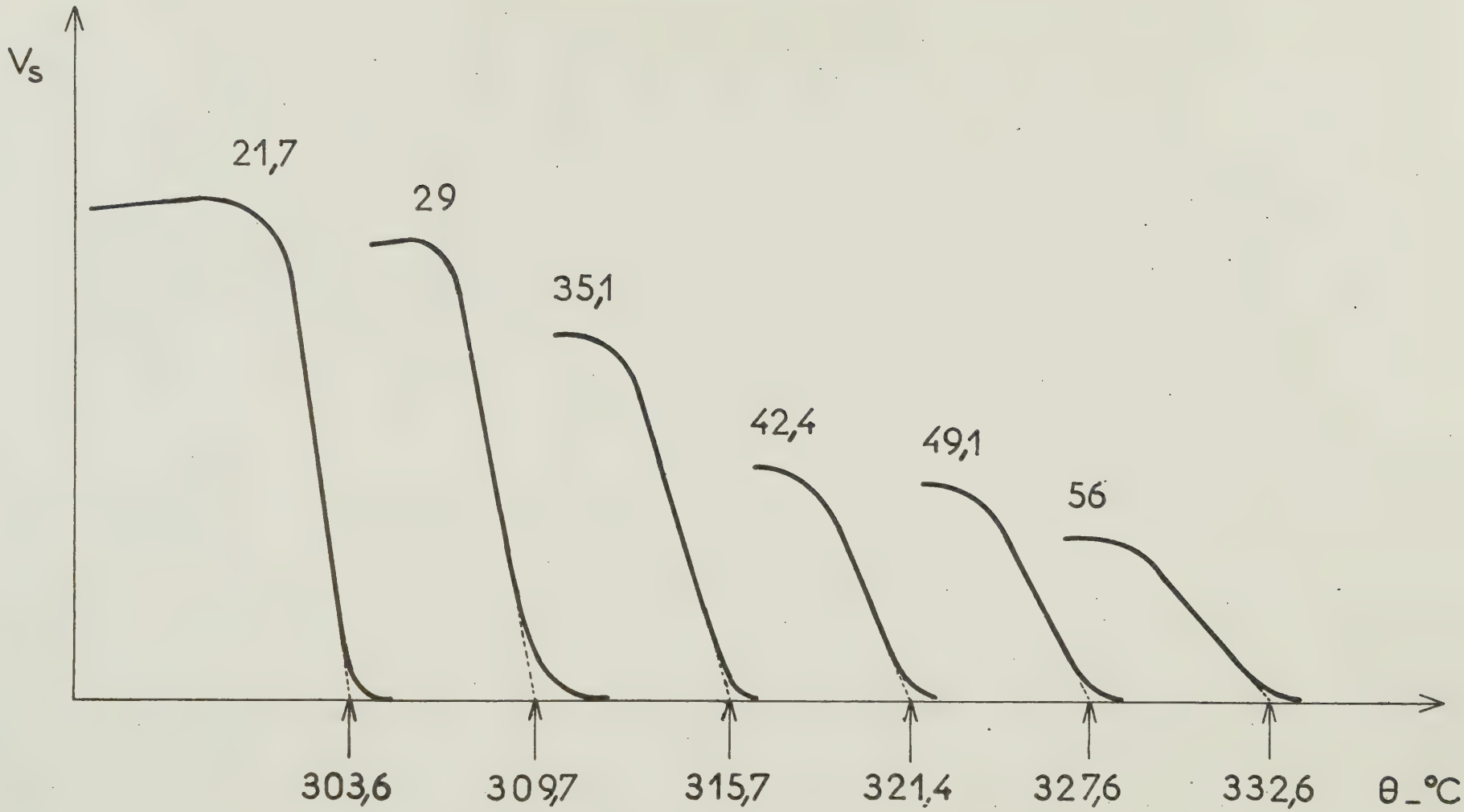



Figure 14: Enregistrements à pression fixe de la tension secondaire en fonction de la température pour HoIG.
La pression est indiquée en kilobars au-dessus de chaque courbe.

## V CELLULES DE MESURE.

Nous appelons cellule de mesure l'ensemble des pièces contenues dans le volume désigné par E sur la figure 1. Ces cellules peuvent comporter jusqu'à une quinzaine de pièces, dont l'usinage est délicat. En effet, le montage de ces différentes pièces, les unes dans les autres, conduit inévitablement à des ajustements impliquant un certain jeu, qui doit être, aussi faible que possible pour éviter les ruptures pendant la compression, et le même pour toutes les cellules. Cette dernière condition est en effet indispensable pour que, à poussée égale, la pression dans la cellule soit la même d'une cellule à l'autre. Ces cellules sont malheureusement écrasées par la pression au cours de chaque essai et irrécupérables pour les essais ultérieurs. Cette circonstance et les difficultés dues à la réalisation précise de très petites pièces, dans des matériaux difficilement usinables, (pyrophyllite et graphite très friables, chlorure d'argent et plomb très mous) sont souvent responsables des longs délais, caractèristiques de la recherche sous pression.

La partie externe de la cellule est en pyrophyllite comme les joints (voir figures 15-16-17-20-21) . La pyrophyllite, matériau naturel, est un silicate d'aluminium hydraté, se présentant sous la forme de blocs gris, plus ou moins foncés et plus ou moins homogènes suivant la provenance. Ce matériau est généralement choisi pour la fabrication des cellules haute pression à cause de sa compressibilité et de sa tension de cisaillement relativement faibles, d'autre part c'est un bon isolant électrique et thermique. Ce dernier point est important lorsqu'on effectue des essais à très haute température afin d'éviter un échauffement trop important de la matrice en carbure de tungstène.

Le chauffage interne est assuré par un petit four tubulaire en graphite, l'arrivée de courant se faisant par l'intermédiaire des pistons, protégés par des embouts en acier stub traité, pour obtenir une dureté de 63 Rockwell'C. Au centre de ces embouts on dispose une pastille d'alumine frittée de diamètre 4mm qui réduit les pertes thermiques en bout et évite de trop chauffer les pistons.

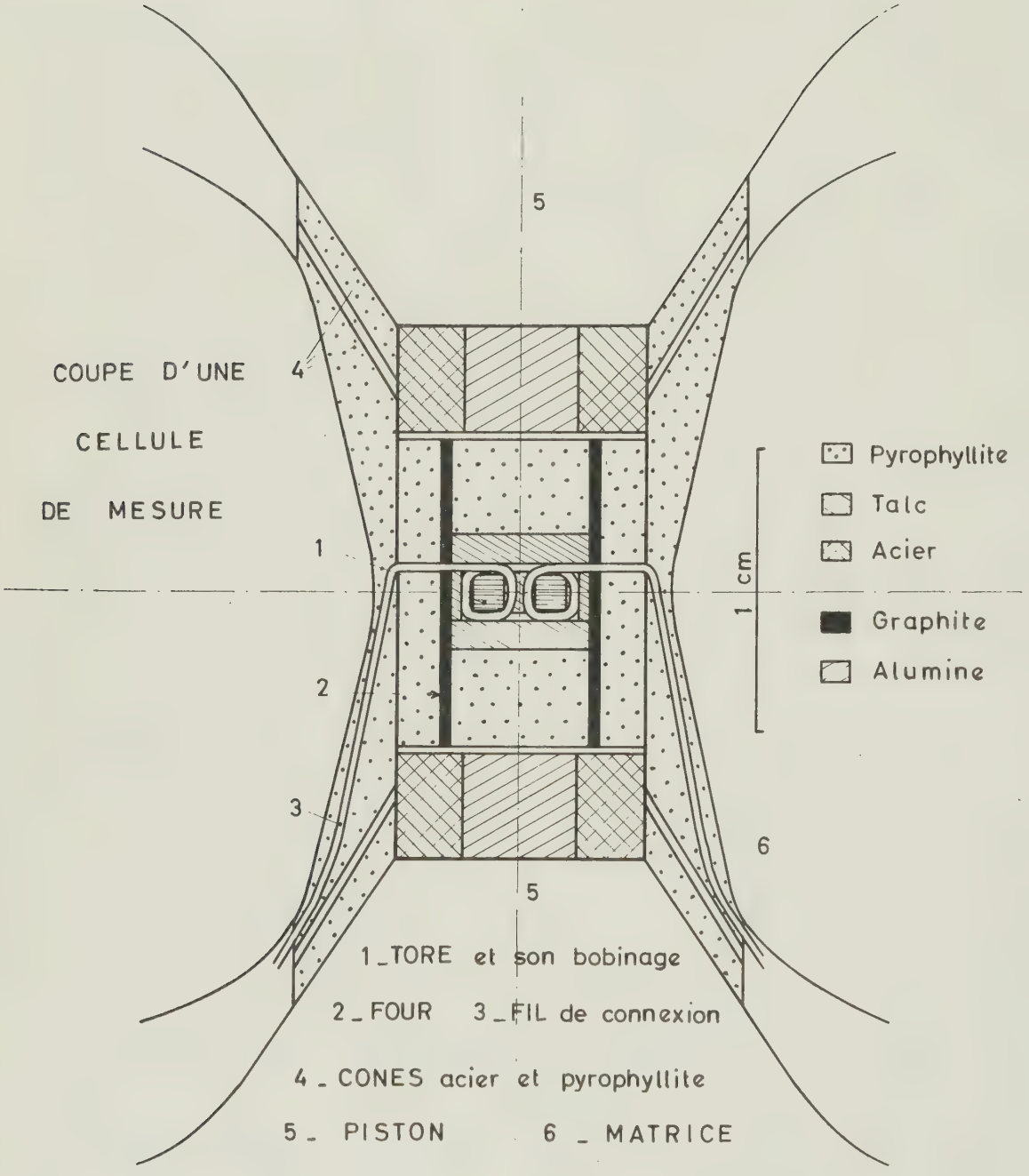



Figure 15

Cellule de mesure de point de Curie
(échantillon dans du talc)

L'extérieur en pyrophyllite, le four en graphite et les embouts sónt des éléments qui se retrouvent dans toutes les cellules, seules les dimensions de ces pièces varient lorsqu'on passe d'un type d'essai à un autre, en fonction des dimensions de l'échantillon et des températures désirées. Nous allons maintenant décrire l'échantillon et le milieu qui l'entoure directement, pour chacun des types d'essais réalisés.

A) Cellules pour la mesure des points de Curie

Le matériau qui entoure l'échantillon doit avoir une tension de cisaillement faible pour que la pression transmise soit aussi isotrope que possible.

Les meilleurs solides de ce point de vue, utilisables comme transmetteurs de pression sont le chlorure d'argent, l'indium et le plomb. Ces trois corps ont, à 40 kbar, une tension de cisaillement inférieure à 1 kbar (20). Toutefois ces corps sont d'un emploi assez difficile sous pression et en température. L'indium et le plomb peuvent créer des courts-circuits entre les fils de mesure dans la cellule haute pression. En outre, ils ont des points de fusion relativement bas et de ce fait réagissent avec de nombreux corps lorsque la température s'élève. Quant au chlorure d'argent c'est un bon isolant électrique, mais il attaque chimiquement de nombreux métaux, dès la température ambiante.

On se contente donc bien souvent de matériaux transmetteurs de pression plus rigides, citons le talc et le nitrure de bore (20) qui sont à la fois des isolants électriques et des corps relativement inertes, du point de vue chimique.

Nous avons donc essayé de réaliser nos premiers essais de mesure de point de Curie en utilisant le talc comme milieu transmetteur de pression, le tore et ses enroulements de mesure étant placés comme le montre la figure 15. Nous avons observé, qu'avec une telle disposition, la perméabilité magnétique des grenats étudiés diminue fortement au cours de la

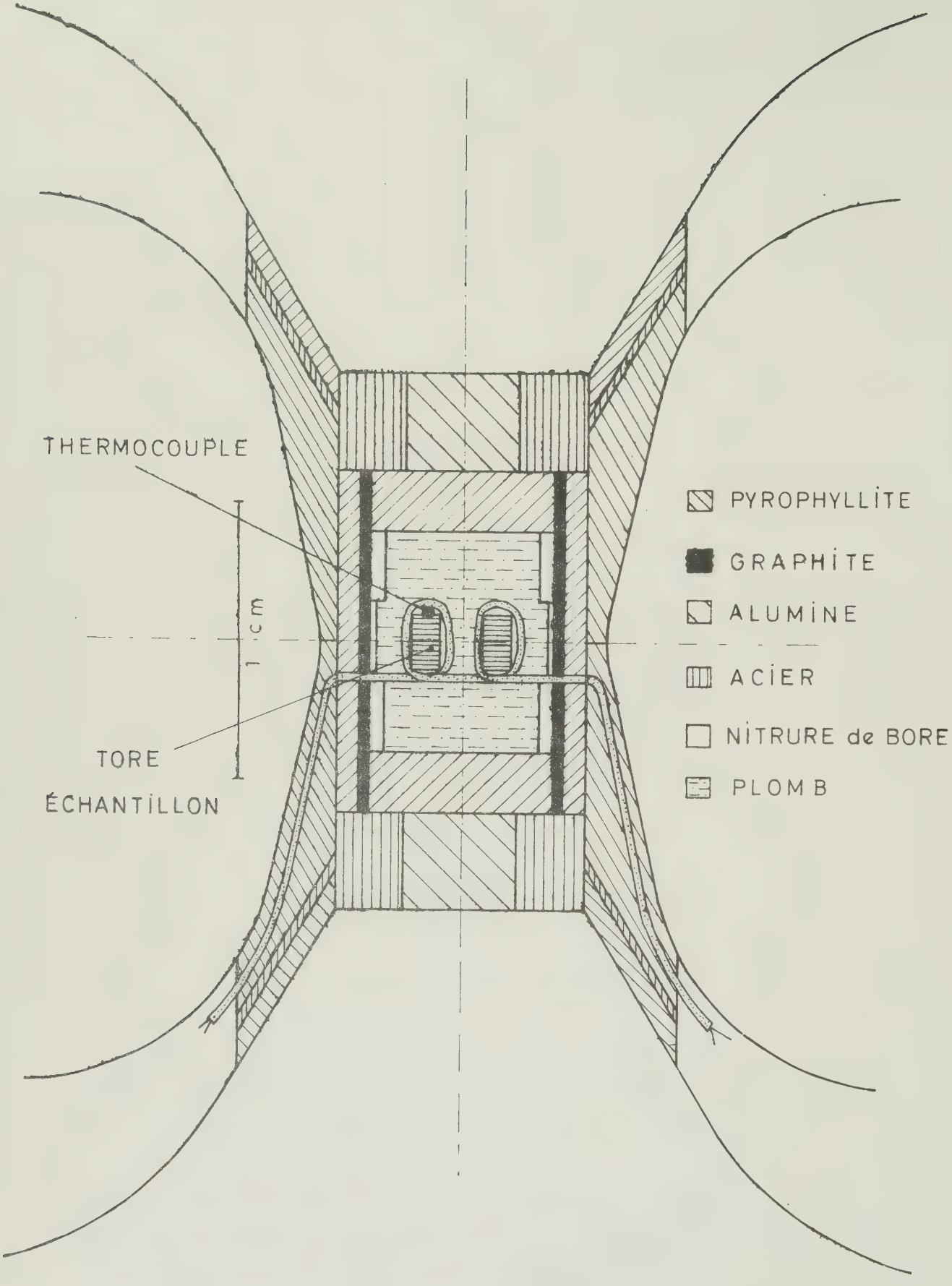



Figure 16

Cellule de mesure du point de Curie (échantillon dans du plomb).

montée en pression et dès 10 kbar le signal au point de Curie est si faible qu'il rend impossible une définition correcte de la température de Curie. Cette diminution de perméabilité de l'échantillon est due en partie aux contraintes anisotropes créées dans l'échantillon au cours de la montée en pression. Ceci est à rapprocher des observations faites dans les métaux et alliages ferromagnétiques (21) où ces contraintes peuvent être diminuées par un recuit sous pression. Dans le cas des grenats de terre rare on ne peut espérer recuire les échantillons, en effet et nous le verrons par la suite, ils se décomposent sous pression à des températures relativement basses.

Le talc produisant des contraintes anisotropes trop grandes au cours de la compression, nous avons donc essayé d'utiliser le plomb, milieu transmetteur de pression ayant une tension de cisaillement plus faible (figure 16). Le tore et ses enroulements de mesure sont placés directement dans le plomb. Celui-ci est entouré d'un fourreau de nitrure de bore épais de 0,2 mm, afin de ne pas court-circuiter le four. Nous avons, dans cette cellule, mesuré la température de Curie du grenat d'yttrium jusqu'à 60 kbar. Cependant ces mesures sont délicates et demandent un contrôle rigoureux de la température, au cours des premiers chauffages . En effet si l'on approche trop du point de fusion du plomb il forme, avec le platine, un eutectique dont la température de fusion est inférieure à celui du premier constituant (22). D'autre part, si, malgré les précautions prises au départ, le plomb arrive à s'infiltrer jusqu'à la soudure du thermocouple il se produit une attaque chimique et une diminution de la force électromotrice. Celle-ci est difficile à détecter, car il n'est plus possible de contrôler les indications du thermocouple à pression ordinaire après démontage, puisque généralement, il casse au cours de la phase finale de la décompression. Nous avons donc préféré mettre au point une cellule utilisant un milieu transmetteur de pression fluide.

La figure 17 représente la cellule permettant de comprimer l'échantillon en milieu fluide. Des mesures de résistance électrique en fluide jusqu'à 60 kabr avaient

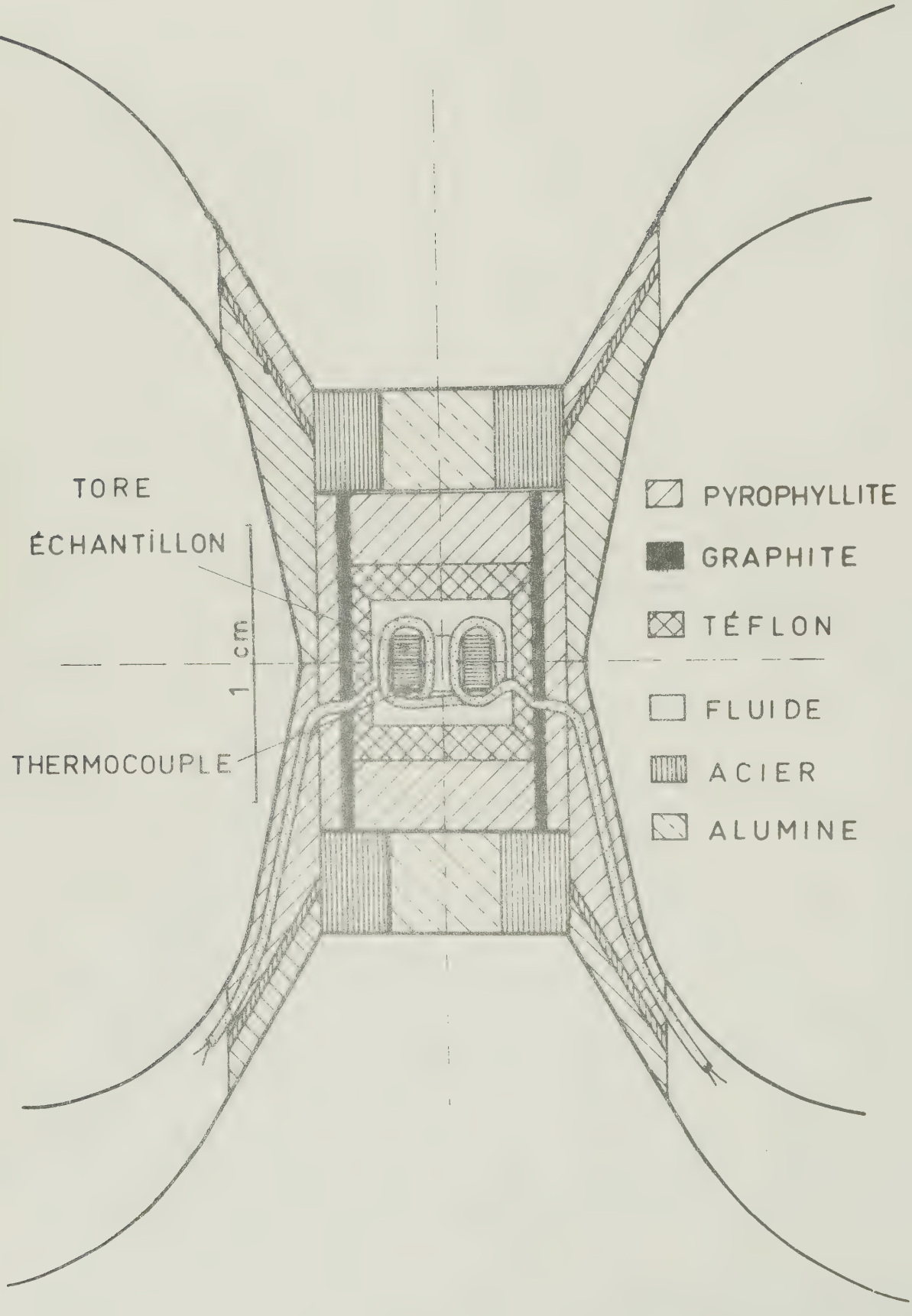



Figure 17

Cellule de mesure de point de Curie
(échantillon dans un mélange de n-pentane et d'alcool iso-amylique)

déjà été faites (23) mais uniquement à température ambiante et dans un volume 20 fois plus grand que celui du belt. Les difficultés que nous avons rencontrées, aussi bien dans la réalisation que dans le montage de ces cellules, ont eu pour cause le faible volume de 230 $mm^3$ dont nous disposions. Pour la fabrication de la capsule étanche nous avons choisi le polytétrafluoréthylène (PTFE) car il se déforme bien, sans se casser et il résiste convenablement sous pression aux températures auxquelles nous voulions travailler. L'étanchéité de la capsule, aussi bien au niveau de sa fermeture que du passage des fils, devait être assurée par la forme des pièces car nous n'avions pas la place suffisante pour mettre des joints. Il fallait de plus que la déformation des pièces, au cours de la montée en pression, ne créent pas de fuites. L'étanchéité au niveau du bouchon était assurée par deux cônes à 45° ayant une très bonne portée. Au cours de la montée en pression le bouchon a tendance à pénétrer dans la capsule, en s'appuyant sur les parois empêchant le liquide de s'échapper. Le passage des fils se fait par des trous à travers les parois, avec le minimum de jeu nécessaire pour qu'on puisse passer le fil au travers. Le perçage se fait assez près du centre, où les déformations ont tendance à resserer le paroi, en PTFE, sur les fils, assurant ainsi une autoétanchéité. L'étanchéité initiale au niveau des bouchons et des passages de fils est assurée par un collage à l'araldite. Le PTFE ordinaire ne pouvant être collé nous avons utilisé un PTFE ayant subit un traitement attaquant sa couche superficielle ce qui permet ensuite de le coller.

L'examen du diagramme de phase représenté sur la figure 18 montre que le PTFE présente vers 6 kbar et à température ambiante une transformation de phase II-III s'effectuant avec une diminution de volume (24); nous avons craint a priori que cette diminution de volume du PTFE à cette transition n'entraîne une fuite dans la cellule, mais en fait nous n'en avons pas observée. Par contre, après une excursion en température au-dessus de la frontière III-I une fuite se produisait dans la cellule au cours du

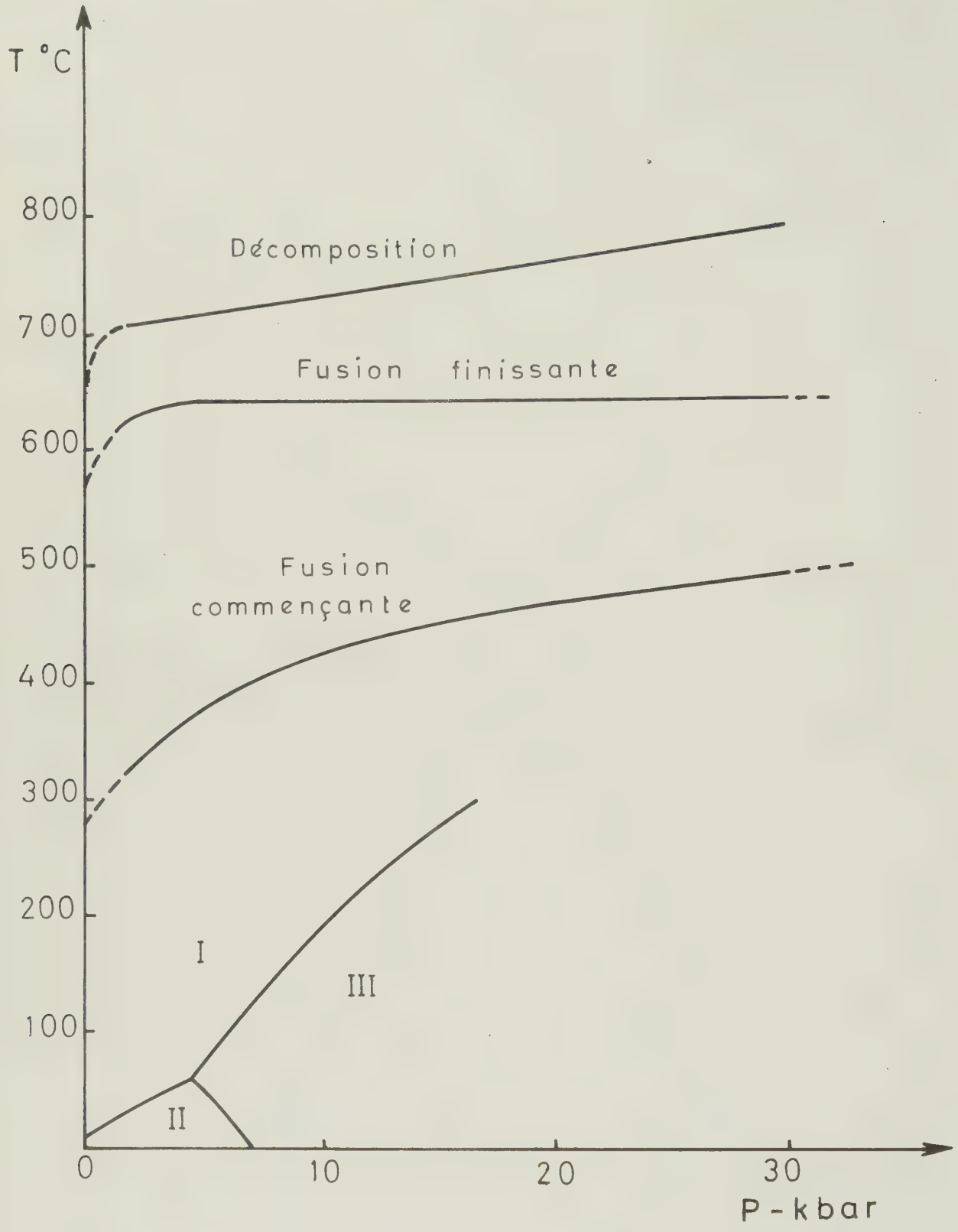



Figure 18

Diagramme de phase du PTFE d'après Tamaya M. et col. (réf. 24).

refroidissement entraînant la rupture des fils de mesure. Le fait que la diminution de volume au cours de la transition II-III ne provoque pas de fuite alors que celle à la transition I-III en provoque une, provient certainement du comportement différent des matériaux entourant le PTFE, durant la compression et le refroidissement. Au cours de la compression les matériaux entourant le PTFE sont forcés vers le centre de la cellule par l'avancement des pistons, au moment de la transition II-III ces matériaux rencontrent moins de résistance vers le centre et s'enfoncent plus rapidement, maintenant les bouchons en PTFE au contact des parois de la capsule. Au contraire le chauffage et le refroidissement se faisant à poussée constante, les matériaux entourant le PTFE ne sont pas poussés vers le centre et lorsqu'a lieu la diminution de volume, à la transition I-III, ils ne suivent pas aussi bien le mouvement du PTFE et une fuite se produit. A cause de ce phénomène, nous n'avons pu effectuer des mesures de point de Curie qu'au-dessus de 20 kbar où la température de Curie peut alors être déterminée sans sortir de la phase III.

Lorsque par suite d'un montage défectueux de la cellule une fuite accidentelle se produit, on la remarque immédiatement par une diminution de pression dans le pot de presse et une augmentation simultanée du déplacement des pistons, entraînant généralement la rupture des fils de mesure.

La photo 19 montre les étapes du montage du tore dans la capsule. Ce montage nous a obligés à exécuter la capsule en trois parties : un cylindre fermé par un bouchon à chaque extrémité. Le thermocouple en chromel-alumel, réalisé avec un "thermocoax" de 0,34mm est enfilé dans la capsule puis disposé au contact du tore échantillon.

Le bobinage est réalisé autour du tore et les extrémités du "thermocoax" sont passées à travers la paroi de la capsule, de l'intérieur vers l'extérieur, ensuite le tore est mis en place dans la capsule. Ce montage doit se faire en évitant de déformer les différentes pièces et d'agrandir

Figure 19

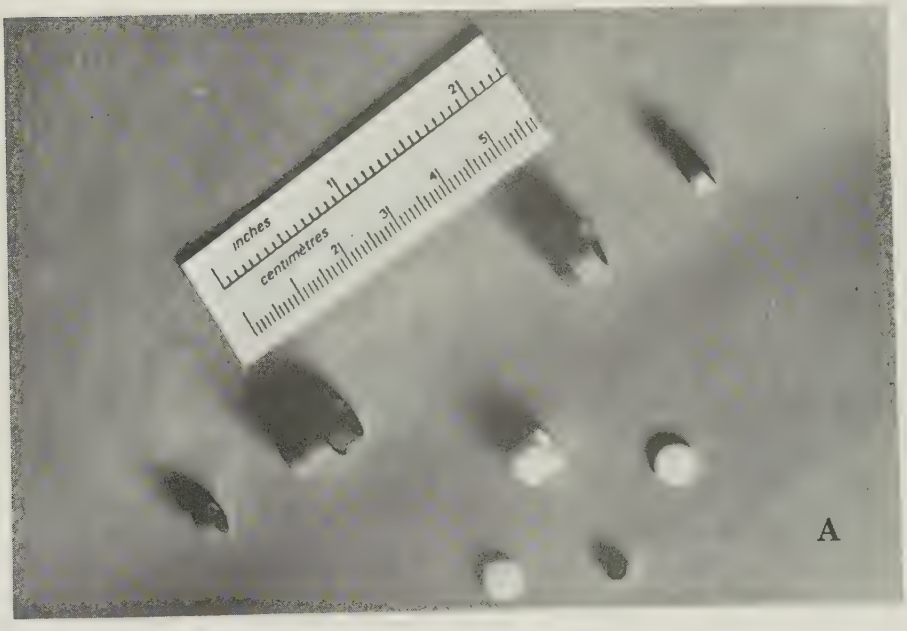
A) les différentes pièces de la cellule

B) mise en place du thermocouple

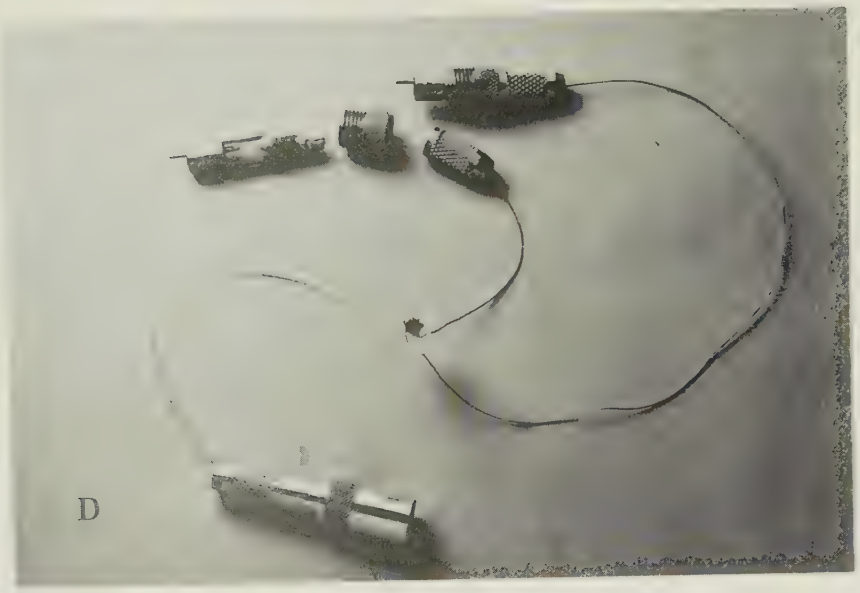
C) mise en place du tore et de ses enroulements dans la capsule

D) le tore dans la capsule et les connexions externes

E) le tore dans la cellule



C


D

E

les trous de passage des fils, sous peine de perdre l'étanchéité de la cellule. Lorsqu'on n'a pas observé d'anomalies sur la pression d'huile indiquant une fuite et si le démontage après l'essai se fait, assez rapidement, après la décompression on peut vérifier qu'il reste du liquide dans la capsule. Ce type de cellule peut être employé pour des mesures en milieu compresseur fluide jusqu'à des températures de 450-500°C à 60 kbar.

B) Cellules pour les traitements thermiques sous pression.

Les traitements thermiques sous pression ne nécessitent pas une pression aussi parfaitement isotrope que les mesures de point de Curie; les cellules sont donc plus simples que celles que nous venons de décrire.

Les figures 20 et 21 montrent les deux cellules utilisées. La cellule représentée sur la figure 20 permet de traiter un échantillon, relativement important, à une température à peu près homogène. La cellule représentée sur la figure 21 permet de déterminer, à une pression donnée, trois points du diagramme situés à trois températures différentes; on y retrouve comme toujours le cylindre extérieur en pyrophyllite et le four tubulaire en graphite. Ici le four à un diamètre nettement plus petit que dans les cellules précédentes, ceci afin de permettre d'atteindre des températures plus élevées allant jusqu'à 2000°C environ. On peut obtenir ces températures plus élevées d'une part, grâce à l'augmentation de la résistance du four et de la puissance pour un même courant de chauffage et, d'autre part, en raison de l'épaisseur plus importante de pyrophyllite entre l'élément chauffant et la matrice en carbure de tungstène, la matrice s'échauffe moins et les pertes thermiques sont plus faibles. A l'intérieur du four en graphite, pour protèger l'échantillon des contaminations, se trouve un tube en nitrure de bore, matériau relativement inerte chimiquement, même à haute pression et haute température.

L'échantillon selon sa nature est ensuite mis, soit directement dans le nitrure de bore, soit dans les capsules métalliques de 0,05 mm d'épaisseur en platine, or, tantale

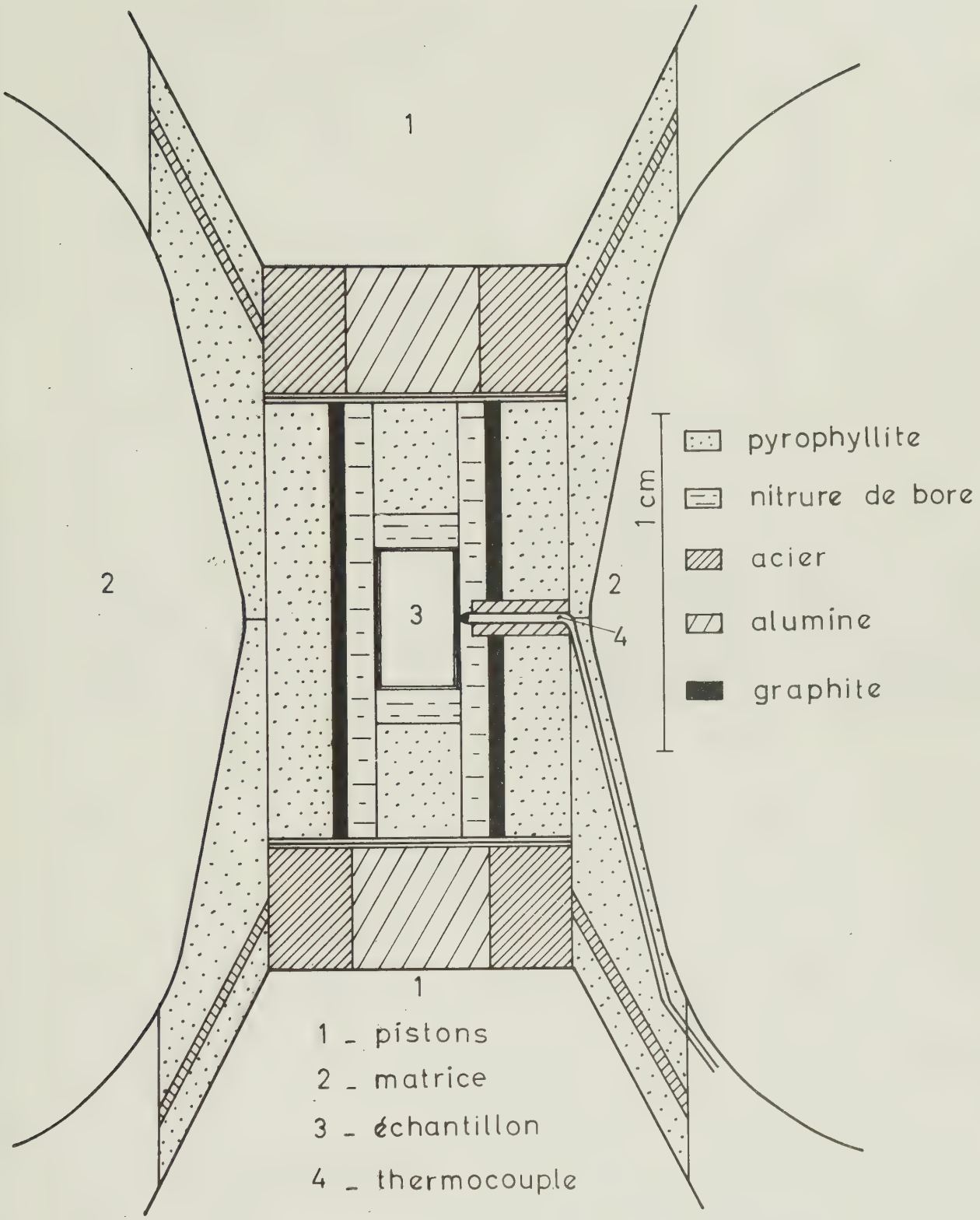



Figure 20

Cellule pour le traitement thermique d'un échantillon sous pression

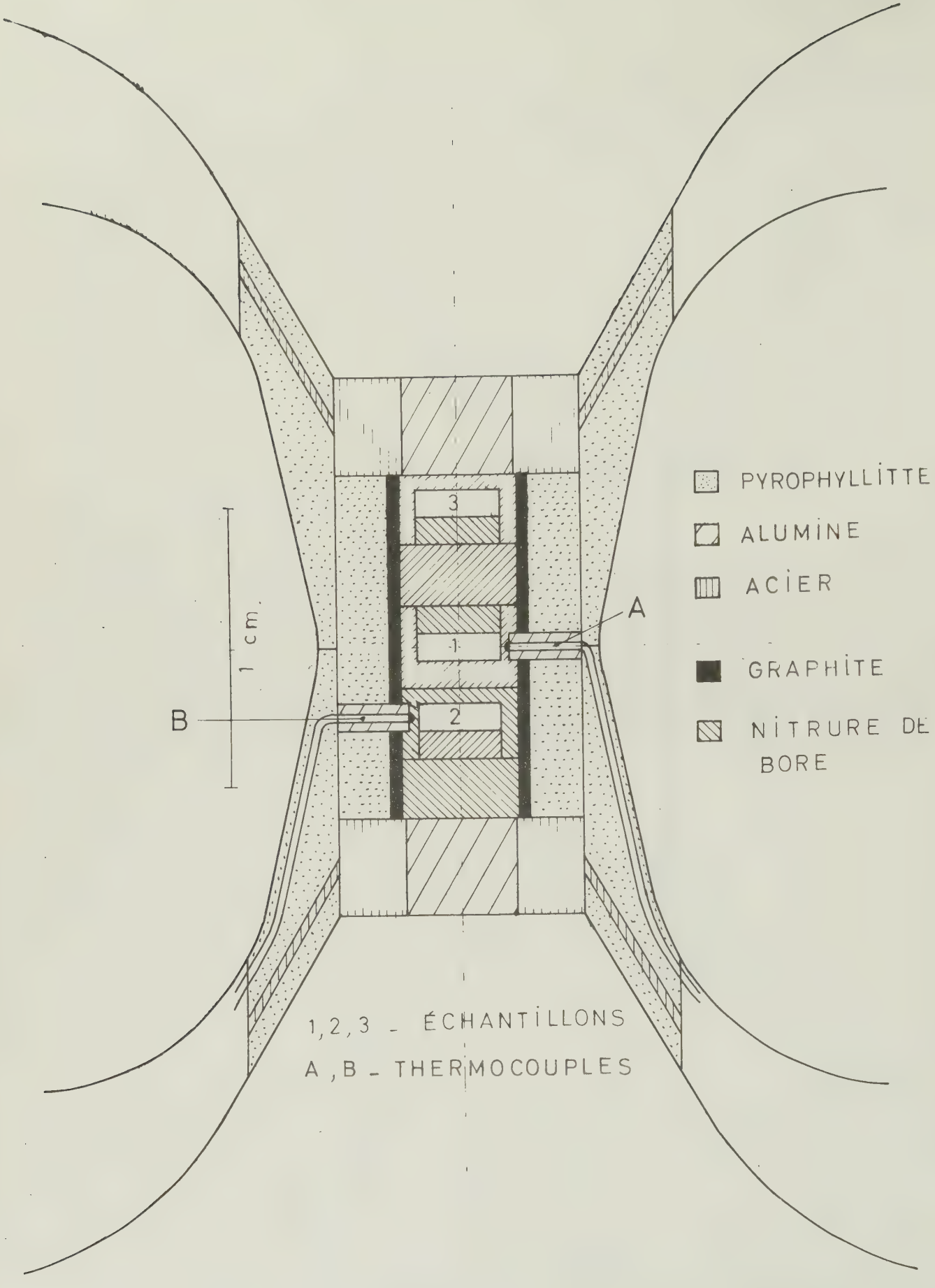



Figure 21

Cellule pour le traitement thermique sous pression de trois échantillons.

ou molybdène. Il se présente généralement sous forme de poudre, il est alors compacté avant son introduction dans la cellule, aux dimensions désirées, sous une pression de quelques kilobars.

La température dans la cellule est mesurée par un thermocouple de chromel-alumel jusqu'à 800°C et en platine-platine 10% rhodium pour les températures supérieures. Les fils de platine étant fragiles il leur arrive de se casser dans les joints, dans ce cas on détermine la température en se référant à une courbe de température en fonction de la puissance de chauffage, obtenue à la même pression; la température est alors déterminée à 50° près.

Ces cellules permettent d'effectuer des traitements thermiques, sous pression, d'une durée de plusieurs heures. Un système de régulation semi-automatique maintient alors constante la température à $\mp$ 5° ou la puissance à $\mp$ 1 watt près. Lorsqu'on maintient la puissance constante la température s'élève au début de la régulation puis diminue au bout d'un certain temps, l'importance de ces deux comportements dépendant à la fois de la pression et de la température.

A la fin du traitement thermique on effectue une trempe sous pression. Ceci permet pour des composés ayant un certain caractère covalent de conserver les phases existant à la température et à la pression où s'est effectué le traitement. La trempe est réalisée par coupure du courant de chauffage. C'est une mauvaise trempe, mais elle est d'autant plus rapide que la température de traitement est élevée. Par exemple, pour une température de traitement de 1200°C, moins d'une minute après la coupure du courant de chauffage, la température de l'échantillon est descendue au-dessous de 100°C. La figure 22 donne un exemple de la vitesse de refroidissement, après la coupure du courant de chauffage.

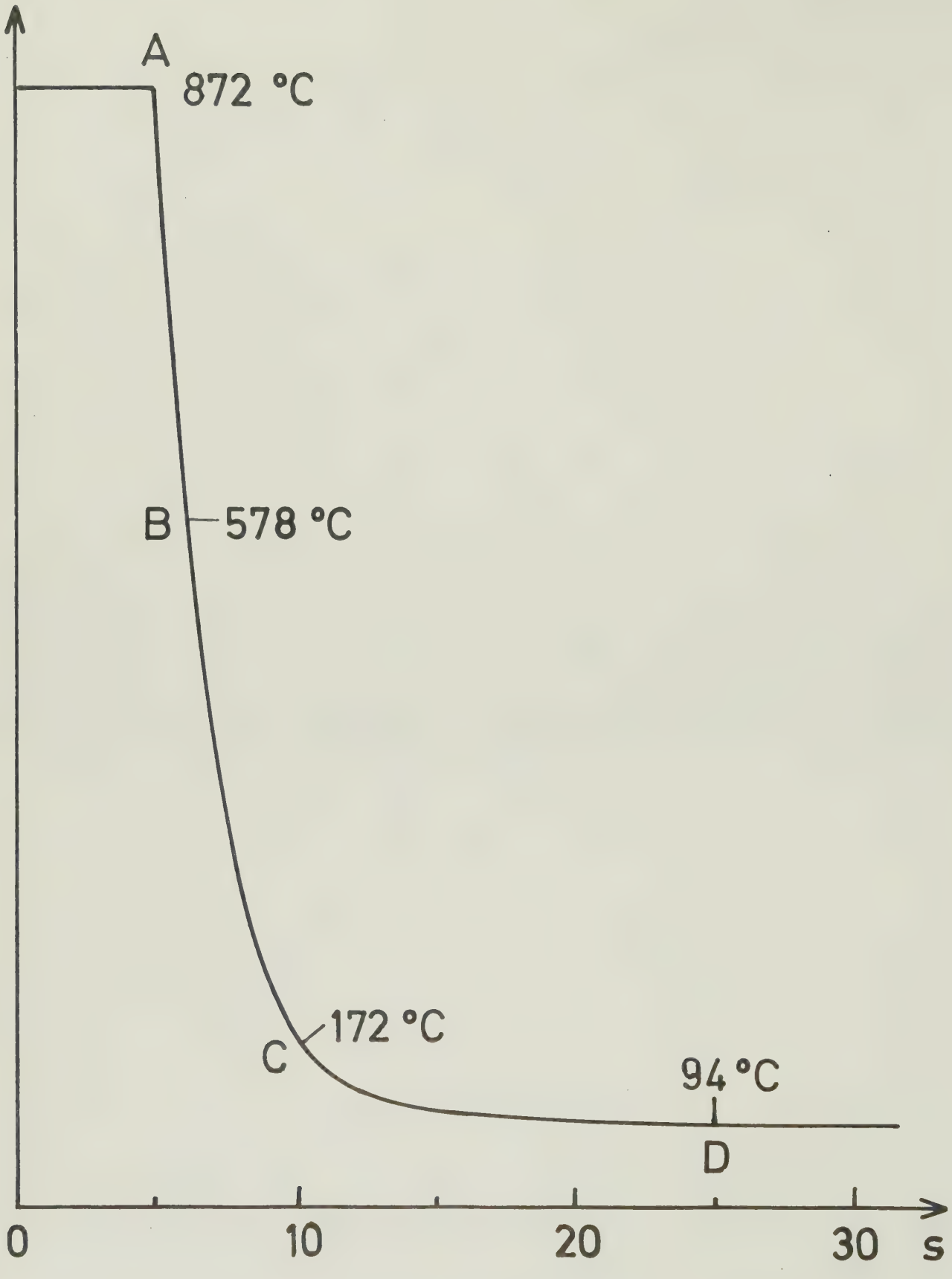



Figure 22

Evolution de la température dans la cellule au cours d'une trempe
A début de la trempe - B,C,D température 1 - 5 et 20 secondes plus tard.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II


1) Belov K.P., Magnetic transitions-Consultants Bureau New York 1961 p 48

2) Patrick L., Phys. Rev. 93, 384 (1954)

3) Hall H.T., Rev. Sci. Inst. 31, 125 (1960)

4) Bridgman P.W. Studies in large plastic flow and fracture Mc Graw-Hill book Co (1952) p. 38

5) Symposium of "Accurate characterization of high pressure environment" Gaithersburg 1968. (N.B.S. special publication 326, Washington D.C.) p. 67-75

6) Heydmann P.L.M., J. Appl. Phys. 38, 6, 2640 (1967).

7) Kennedy G.C., La Mori P.N., Progress in very high pressure research Ed. John Wiley & Sons New York (1961) p 304

8) Haygarth J.C., Getting I.C., Kennedy G.C., J. Appl. Phys. 38, 12, 4557 (1967).

9) Zeto R.J., Vanfleet H.B., Hryckovian E., Bosco C.D., Accurate characterization of high pressure environment N.B.S. special publication 326 Washington D.C. (1968) p 25-34.

10) Vanfleet H.B., Zeto R.J., J. Appl. Phys. 42, 12, 4955 (1971)

11) Rooymans C.J.M., Thèse Amsterdam 1967.

12) Bastide J.P., Susse C., Vodar B., Engineering Solids under pressure. Institution of Mechenical Engineers London 1970 p 102

13) Villain C., Thèse de spécialité Orsay 1972

14) Freud P.J., La Mori P.N., Accurate characterization of high pressure environment N.B.S. special publication 326 Washington D.C. (1968) p 67-75.

15) Bridgman P.W. Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 53, 269 (1918).

16) Getting I.C., Kennedy G.C. J. Appl. Phys. 41, 11, 4552 (1970)

17) Hanneman R.E., Strong H.M., ASME publication 64-WA/PT-21 Winter annual meeting New York (1964)

18) Hanneman R.E. Strong H.M., General Electric report n° 65-RL-4033X (1965)

19) Hanneman R.E. Strong H.M., J. Appl. Phys. 37, 612, (1966)

20) King J.H., J. Sci. Inst. 42, 374 (1965)

21) Léger J.M., Loriers-Susse C., Vodar B., Phys. Rev. 6, 11, 4250 (1972)

22) Kennedy G.C., Newton R.C., Solids under pressure, Paul and Warschauer, Mc Graw-Hill book Co (1963) p 176.

23) Zeto R.J., Vanfleet H.B., J. Appl. Phys. 40, 5, 2227 (1969)

24) Tamaya M.,Andersen T.N., Eyring H., Proc. Nat. Aca. Sci. 57, 3, 554 (1967).

# CHAPITRE III

## PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ETUDE DE LEUR STABILITE SOUS PRESSION.

### I-PREPARATION DES FERRITES DE TERRES RARES A STRUCTURE GRENAT.

Les ferrites d'yttrium ou de terres rares à structure grenat ont été préparés au Laboratoire des Terres Rares par une méthode de mélange en solution et co-précipitation. Cette méthode permet, en particulier dans le cas des grenats substitués, d'obtenir des composés rigoureusement conformes à la formule recherchée. En faisant réagir de l'acide chlorhydrique avec l'oxyde de terres rares on prépare des solutions titrées de chlorure d'yttrium ou de terres rares. Les oxydes utilisés ont une pureté de 99,9%, les impuretés étant constituées principalement par d'autres éléments de terres rares. Les solutions titrées de chlorure de terres rares et de chlorure de fer sont mélangées dans des proportions convenables. Pour la fabrication des grenats substitués $Y_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$ une partie de la solution de chlorure de fer est remplacée par la quantité nécessaire de chlorure de scandium. Le mélange des différents chlorures est porté à ébullition et versé dans une solution d'ammoniaque. Le précipité d'hydroxydes est filtré, lavé, séché pendant une nuit à 100-150°C à l'étuve puis calciné dans l'air à environ 700°C, en l'absence de filtre et de matières réductrices. Les oxydes mixtes obtenus sont compactés dans une matrice sous une pression de quelques kilobars. Les pastilles ainsi obtenues sont chauffées sous atmosphère d'oxygène pendant trois heures à 1300°C. Ce frittage est suivi d'un refroidissement d'une quinzaine d'heures dans le four.

Les produits obtenus sont broyés et analysés aux rayons X pour vérifier que la réaction a été totale et qu'il ne s'est formé que la phase grenat recherchée. A l'occasion de ces contrôles on calcule le paramètre de la maille. Les valeurs obtenues pour les grenats purs et pour les grenats substitués au scandium sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1

| | Paramètre de maille en Å |
|---|---|
| YIG | 12,375 ± 0,015 |
| SmIG | 12,527 ± 0,014 |
| GdIG | 12,468 ± 0,018 |
| DyIG | 12,405 ± 0,017 |
| HoIG | 12,376 ± 0,012 |
| A | 12,406 ± 0,010 |
| B | 12,436 ± 0,012 |
| C | 12,458 ± 0,015 |

A, B, C grenats d'yttrium substitués au scandium $Y_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$

A : x = 0,35; B : x = 0,70; C : x = 0,90.

## II- STABILITE SOUS PRESSION A HAUTE TEMPERATURE DES GRENATS ETUDIES

La structure grenat n'est pas une structure très compacte (taux de remplissage : 0,57). On peut donc penser a priori que sous l'influence de très haute pression elle cède la place à un arrangement plus dense des atomes.

En particulier on peut prévoir que la réaction de décomposition :

$$Ln_3Fe_5O_{12} \text{ (grenat)} \longrightarrow 3LnFeO_3 \text{ (pérovskite)} + \alpha\ Fe_2O_3$$

sera favorisée par les hautes pressions puisque la densité moyenne des produits du second membre est plus élevée que la densité du grenat. Par exemple, on passe d'une densité de 5,17 pour le grenat d'yttrium à une densité moyenne de 5,57 pour ($3YFeO_3 + \alpha\ Fe_2O_3$), de même la densité du grenat de gadolinium est de 6,50 et celle de ($3GdFeO_3 + \alpha\ Fe_2O_3$) est de 7,06; soit dans les deux cas une augmentation de densité de presque 8% au cours de la décomposition. Cependant il est également possible a priori que le changement de structure se fasse sans augmentation du nombre de phases et qu'il y ait apparition d'une nouvelle phase $Ln_3Fe_5O_{12}$.

### A) Cas du grenat d'yttrium.

Lorsque nous avons entrepris notre étude des grenats de terres rares deux publications soulevaient précisément le problème de la stabilité du grenat d'yttrium sous pression. La première, de Marezio (1) donnait jusqu'à 40 kbar le diagramme de décomposition de $Y_3Fe_5O_{12}$ en fonction de la pression et de la température (Fig. 1), la deuxième de Shimada (2) annonçait l'existence d'une nouvelle forme dense de $Y_3Fe_5O_{12}$ à 20 kbar et 900°C. Les résultats contradictoires de ces deux publications nous ont amenés à nous pencher sur ce problème. En effet il était important pour nos mesures de point de Curie de nous assurer que nous restions dans le domaine de stabilité de la phase grenat.

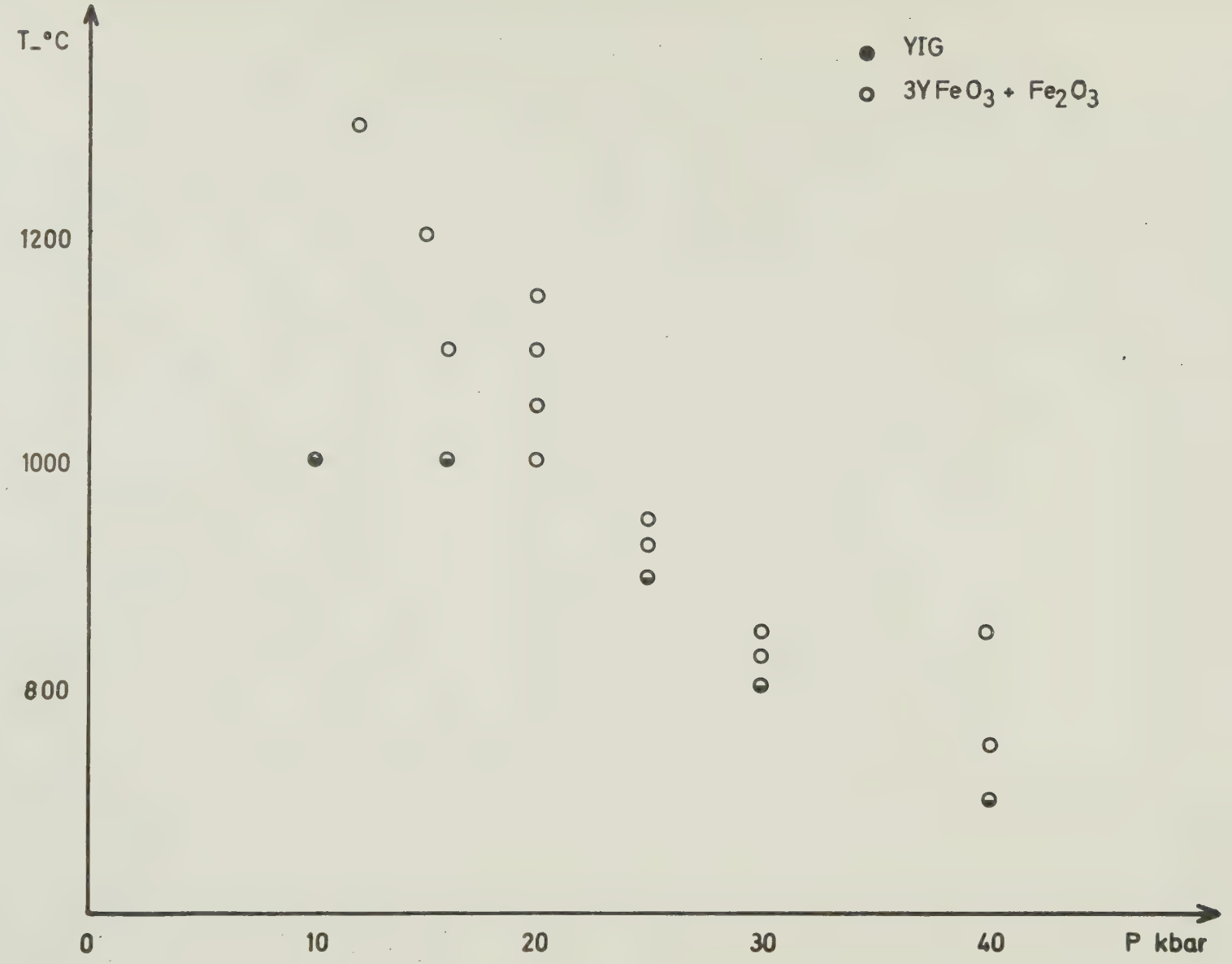



Figure 1

Diagramme de décomposition de YIG d'après Marezio (ref. 1).

Nous avons donc effectué plusieurs traitements thermiques à 25 et 55 kbar afin de déterminer les températures pour lesquelles les risques de décomposition ou de changement de phase apparaissent.

Les essais ont été effectués dans les cellules décrites au chapitre II § V-B, en utilisant selon les cas soit une cellule contenant une seule capsule, soit une cellule contenant trois capsules. Dans ce dernier cas on mesure la température des deux capsules les plus chaudes et on estime la température de la troisième à l'aide d'un étalonnage effectué au préalable en utilisant trois thermocouples. La figure 2 montre la répartition des températures dans la cellule en fonction de la distance au centre de la cellule. On voit que près du centre le gradient de température est relativement faible (environ 10 deg.$mm^{-1}$) mais qu'il devient très important lorsqu'on approche du piston qui est refroidi extérieurement pendant ces traitements. A cause de la forme du gradient de température dans la cellule, lorsqu'on veut traiter un volume relativement important d'échantillon on utilise une cellule ayant une seule capsule au centre (fig. 20 ch. II); ceci permet d'avoir une connaissance de la température aussi précise que possible. D'autre part, la pyrophyllite étant un moins bon conducteur thermique que le nitrure de bore, dans cette cellule le gradient est certainement plus faible que celui qui est indiqué sur la figure 2. Par contre lorsqu'on emploie une cellule ayant trois capsules il faut que les échantillons soient relativement minces pour qu'il n'y ait pas une trop grande variation de température à l'intérieur d'un même échantillon. On utilise généralement des échantillons de 1mm de hauteur qui fournissent suffisamment de produit pour effectuer les contrôles aux rayons X.

Il arrive parfois qu'au cours des essais à haute pression le thermocouple casse pendant le chauffage. Dans ce cas la température est estimée à l'aide d'une courbe de la température en fonction de la puissance de chauffage,

Figure 2

Répartition de la température dans la cellule en fonction de la distance au centre

courbe relevée à la même pression ou à une pression voisine au cours d'un essai précédent. La figure 3 donne un exemple de ces courbes relevées à 20 kbar dans une cellule à trois capsules; le thermocouple A est situé au centre de la cellule, le thermocouple B à 2,5mm du centre. Ces courbes permettent de se rendre compte également de l'évolution du gradient de température dans la cellule en fonction de la température maximale.

Les traitements thermiques ont été effectués en plaçant l'échantillon compacté soit dans une capsule de platine, soit directement dans du nitrure de bore. Le produit de départ était constitué selon les essais par du grenat d'yttrium déjà formé ou bien par le mélange des oxydes en quantité stoechoimétrique ($3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3$).

Le tableau II résume les essais réalisés en précisant la nature du produit de départ et celle des matériaux entourant l'échantillon. Dans ce tableau sont également indiquées les conditions de pression et de température, la durée du traitement et les résultats obtenus. Une attention toute particulière a été apportée dans les essais accomplis à 20 kbar et 900°C, en effet ces conditions correspondent à celles dans lesquelles Shimada (2) aurait obtenu une nouvelle forme dense de $Y_3Fe_5O_{12}$.

L'examen du tableau II et de la figure 1 donnant le diagramme de décomposition obtenu par Marezio (1) montre que nos résultats sont en bon accord avec ceux de cet auteur. Les légères différences observées pour la limite inférieure de début de décomposition peuvent provenir, d'une part de durées de traitement différentes(elles ne sont pas précisées dans (1)), d'autre part de différences entre les matériaux entourant l'échantillon. L'examen des essais 6 et 7 montre l'influence de la durée des traitements. Ces deux essais ont été effectués à 20 kbar dans du nitrure de bore; dans l'essai 6 la durée de traitement a été d'une heure et on observe à 750°C une décomposition totale; par contre dans l'essai 7 la durée de traitement a été d'une

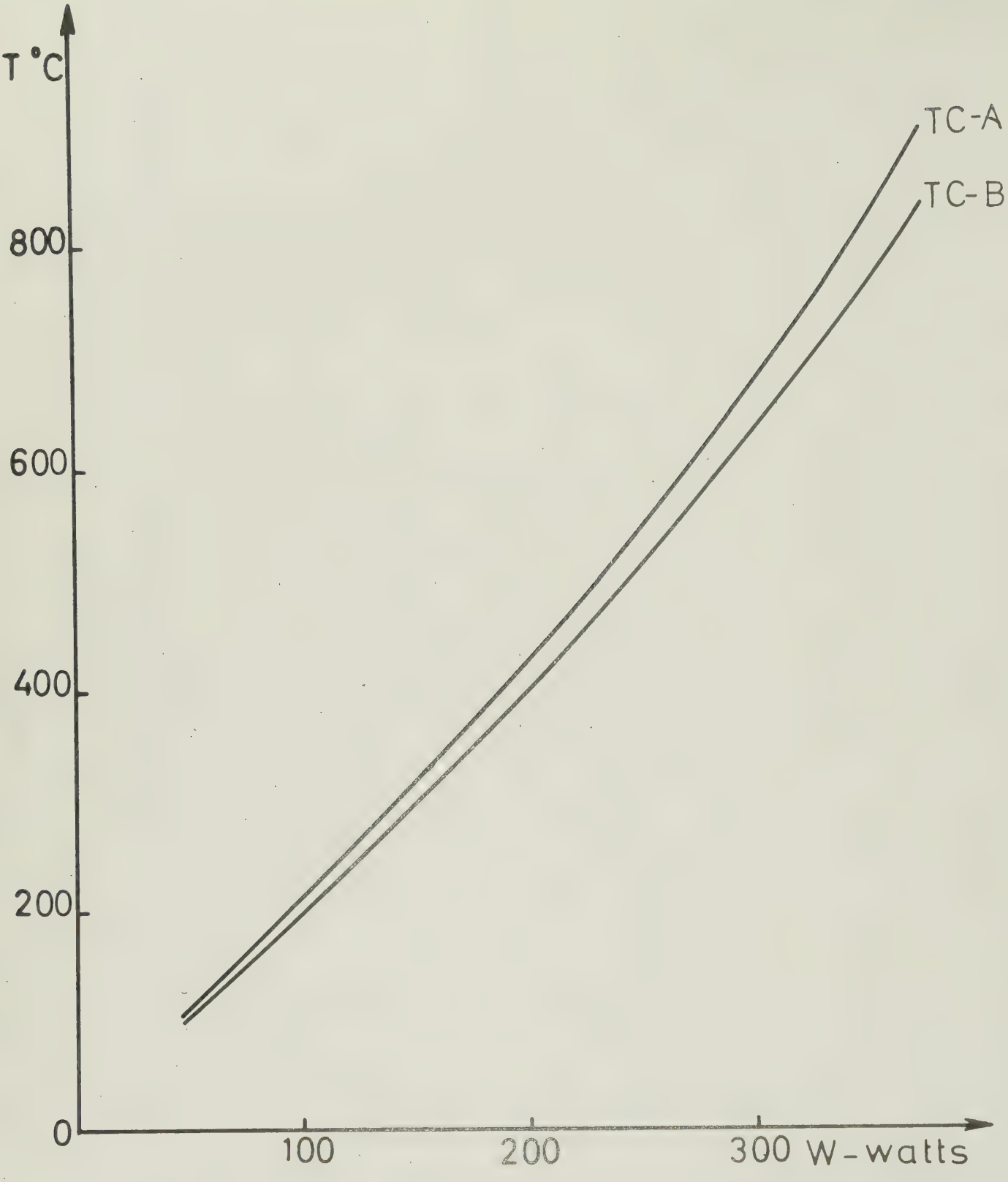



Figure 3

Température dans la cellule en fonction de la puissance de chauffage.

TC-A : au centre - TC-B : 2,5mm au-dessous du centre.

Tableau II

| Essai n° | Produit de départ. | Matériau environnant | P kbar | °T C | Durée du traitement | Résultats |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Y_3 Fe_5O_{12}$ | Pt + BN | IO | 1100 | 1 h. | $YFeO_3$ + Feo |
| 2 | $Y_3 Fe_5O_{12}$ | Pt + BN | 20 | 920 | I/2 h. | $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ + 4 raies inexpliquées |
| 3 | $3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3$ | Pt + BN | 20 | 900 | 1/2 h. | $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ |
| 4 | $3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3$ | Pt + pyro | 20 | 920 | 1/2 h. | $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ |
| 5 | $Y_3 Fe_5O_{12}$ | Pt + BN | 55 | 700 | 1h20 | $Y_3Fe_5O_{12}$ + $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ ou $\alpha Fe_2O_3$ |
| 6 | $Y_3 Fe_5O_{12}$ | BN | 20 | 750 | 1 h. | $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ |
| 7 | $Y_3 Fe_5O_{12}$ | BN | 20 | 900<br>830<br>730 | I/2 h. | $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$<br>$Y_3 Fe_5O_{12}$ + $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ ou $\alpha Fe_2O_3$<br>$Y_3 Fe_5O_{12}$ |
| 8 | $Y_3 Fe_5O_{12}$ | BN | 55 | 680<br>640 | I/2 h. | $YFeO_3$ + $Fe_3O_4$<br>$YFeO_3$ + $Fe_3O_4$ |
| 9 | $Y_3Fe_5O_{12}$ | Pt + n-pentane + alcool iso-amy- | 55 | 500 | 5 mn | $Y_3Fe_5O_{12}$ |

demi-heure et on observe à 830°C une décomposition partielle et pas de décomposition du tout à 730°C. L'influence des matériaux entourant l'échantillon a été soulignée par Geller (3). Cet auteur observe que sous pression lorsque le milieu environnant est réducteur (tantale par exemple), il y a une perte d'oxygène et une réduction de $Fe^{3+}$ en $Fe^{2+}$ qui favorise la décomposition. Ceci étant à rapprocher du comportement à pression atmosphérique où le chauffage sous atmosphère d'azote abaisse à 1470°C le point de fusion qui est de 1555°C dans l'air. De plus sous atmosphère d'azote la décomposition en $YFeO_3$ et $Fe_3O_4$ commence avant la fusion, dès 1440°C. Or le platine et le nitrure de bore dans lesquels sont effectués nos essais sont légèrement réducteurs.

On voit dans le tableau II que dans tous nos essais, ou bien nous avons conservé la phase grenat de $Y_3Fe_5O_{12}$, ou bien nous l'avons décomposée en $YFeO_3$ de structure pérovskite plus un oxyde de fer (généralement la magnétite $Fe_3O_4$). Dans aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence la forme pérovskite de $Y_3Fe_5O_{12}$ signalée par Shimada (2). Quelques remarques sur cette forme doivent être faites en la comparant à la forme perovskite de l'orthoferrite $YFeO_3$. Le tableau III, qui donne les paramètres de maille de la phase pérovskite de $YFeO_3$ et de $Y_3Fe_5O_{12}$ ainsi que les distances réticulaires, permet de faire cette comparaison. L'observation du tableau III donne à penser que l'on est en présence de deux diagrammes de rayons X du même composé. Shimada conclut à deux corps différents pour les raisons suivantes :

- sur son diagramme de rayons X il n'observe que les raies marquées dans le tableau, alors qu'une décomposition devrait faire apparaître les raies d'un deuxième composé
- il effectue sur le produit obtenu sous pression une mesure de température de Curie et obtient 625 $\pm$ 5°C ce qui ne correspond ni à la température de Curie de l'orthoferrite qui est de 372°C, ni à celle de la magnétite qui est de 575°C.
- il mesure le moment magnétique à 25°C et obtient 63 $\pm$ 4 uem.$g^{-1}$ tandis que la décomposition en $YFeO_3$ et $Fe_3O_4$ donnerait 25 uem.$g^{-1}$

## TABLEAU III

| $Y_3Fe_5O_{12}$ perovskite (ref.2) | | | | $YFeO_3$ perovskite fiche ASTM | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| a = 5,27<br>b = 5,57<br>c = 7,59 | | | | a = 5,280<br>b = 5,592<br>c = 7,602 | | |
| bs | I | h k l | $d_{cal}$ | d | I | h k l |
| 835 | 20 | 110 | 3,831 | 3,81 | 10 | 110,002 |
| 415 | 40 | 111 | 3,419 | 3,41 | 70 | 111 |
| 787 | 40 | 020 | 2,786 | 2,784 | 60 | 020 |
| 697 | 100 | 112 | 2,694 | 2,688 | 100 | 112 |
| 638 | 50 | 200 | 2,637 | 2,630 | 70 | 200 |
| 617 | 20 | 021 | 2,614 | 2,616 | 40 | 021 |
| 275 | 10 | 103,211 | 2,274 | 2,272 | 40 | 211 |
| | | | | 2,247 | 20 | 022 |
| 161 | 10 | 202 | 2,165 | 2,162 | 30 | 202 |
| 112 | 10 | 113 | 2,110 | 2,108 | 40 | 113 |
| | | | | 2,066 | 10 | 122 |
| 915 | 40 | 220 | 1,915 | 1,915 | 70 | 220 |
| 896 | 20 | 004 | 1,896 | 1,898 | 60 | 004 |
| 876 | 10 | 023 | 1,873 | 1,875 | 40 | 023 |
| 860 | 30 | 221 | 1,857 | 1,856 | 60 | 221 |
| | | | | 1,735 | 10 | 213 |
| 705 | 40 | 131,114 | 1,710 | 1,710 | 80 | 301,222 |

Shimada propose la répartition suivante des ions dans la phase pérovskite de $Y_3Fe_5O_{12}$ : le site c dodécaédrique serait occupé par les ions yttrium et le quart des ions fer, le site b octaédrique serait occupé par le reste des ions fer. La formule de la phase dense serait alors $(Y_{0,75}Fe_{0,25})\ FeO_3$. Il semble étonnant dans ce cas que la substitution des ions yttrium par des ions ferriques nettement plus petits ne modifie pour ainsi dire pas les paramètres de maille.

Pour notre part ayant toujours observé sur le diagramme de rayons X la présence des raies de l'orthoferrite et d'un oxyde de fer nous interprétons nos résultats comme une décomposition et nous n'avons pas effectué de mesures magnétiques.

La confrontation des résultats de Shimada (2), Marezio (1), Geller (3) et des nôtres conduit à se demander si les résultats, absolument différents de tous les autres, obtenus par Shimada sont dus à une mauvaise interprétation du diagramme de rayons X ou à un détail du mode opératoire, très particulier et non signalé dans la publication.

Ayant vu dans ce qui précède l'importance du milieu environnant sur les conditions de décomposition du grenat, nous avons été amenés à effectuer des vérifications dans le milieu même où les mesures de point de Curie étaient réalisées. Deux types de contrôles ont été choisis, le premier étant un examen aux rayons X après la mesure habituelle de point de Curie. Quelque soit la pression maximale atteinte nous n'avons jamais observé de décomposition. Dans un second type de contrôle, nous avons essayé de déterminer à 55 kbar la température à laquelle commence la décomposition lorsque le grenat est placé dans un mélange de n-pentane et d'alcool iso-amylique. Pour cela nous avons effectué à 55 kbar à la fin d'une mesure de point de Curie, un recuit à 500°C pendant 5mn. Cette température représente la limite maximum que l'on puisse atteindre dans ce type de cellule. L'examen aux rayons X a posteriori a montré qu'il n'y avait pas encore de décomposition à cette tempé-

rature. Etant donné qu'au cours de nos mesures de point de Curie nous ne dépassons jamais 370°C nous n'avons donc pas à craindre la décomposition du grenat.

L'extrapolation pour YIG de la frontière de décomposition obtenue en milieu solide permet de prévoir une disparition du point de Curie vers 85 kbar (fig. 4). On voit donc que la poursuite des mesures de point de Curie sur ce grenat au-delà de 60 kbar (domaine exploré ici) apporterait peu d'informations supplémentaires.

Par ailleurs, la transformation ferrimagnétique-paramagnétique étant du second ordre ($\Delta V = \Delta S = 0$), il ne doit pas y avoir de changement de la pente de la frontière de décomposition lorsque les deux transformations se rencontrent. Le domaine ferrimagnétique de YIG au-delà de 85 kbar se trouverait donc approximativement limité par la ligne pointillée de la figure 4, qui passe par 0 °C vers 150 kbar. Ceci semble en désaccord avec des expériences de désaimantation de YIG par onde de choc faites par Royce (4-5). Au cours de ces essais il atteint une pression de 440 kbar et environ 400°C et il n'observe pas de décomposition. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce comportement. Il est possible que la frontière de décomposition ne soit pas une droite comme nous l'avons supposé sur la figure 4 et d'autre part elle n'a pas été tracée assez précisément pour que l'on puisse l'extrapoler à des pressions aussi élevées. La remarque que nous avons faites précédemment sur l'influence de la durée de traitement sur la décomposition peut rester valable et le temps extrêmement court pendant lequel l'onde de choc crée les conditions de pression et de température dans l'échantillon est probablement insuffisant pour que la réaction s'amorce. Enfin il se peut que 400°C soit une température trop basse pour qu'une réaction ait lieu dans ce composé quelle que soit la pression.

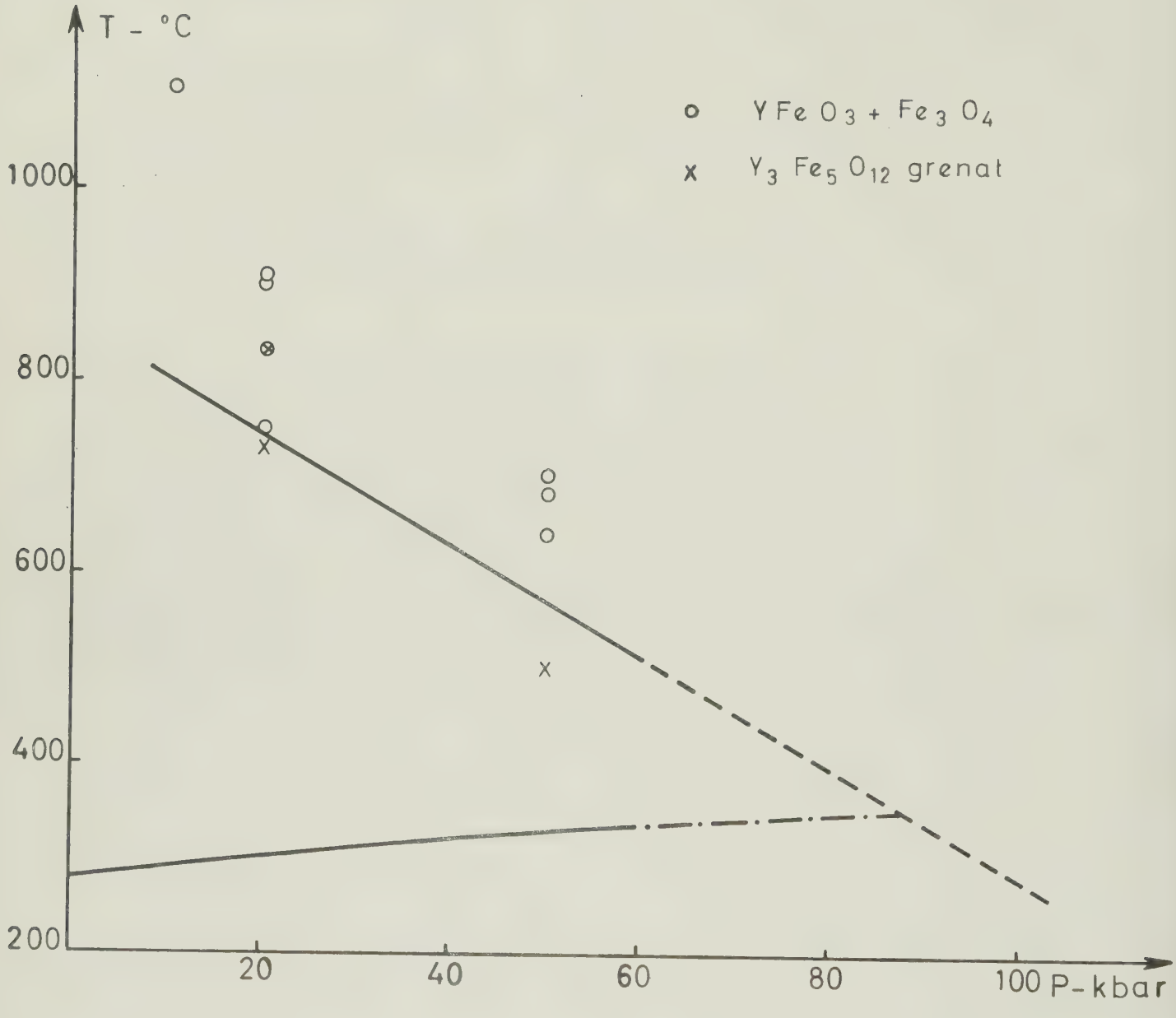



Figure 4

Diagramme de décomposition de YIG montrant également la température de Curie.

B) Cas des autres grenats de terres rares et des grenats d'yttrium substitués au scandium.

En ce qui concerne ces autres grenats aucun essai de décomposition n'a été effectué en milieu solide. Nous avons uniquement réalisé les vérifications en milieu fluide pour nous assurer qu'ils ne se décomposaient pas au cours des mesures de point de Curie. Pour tous ces composés nous avons effectué un recuit à 500°C entre 55 et 60 kbar. Nous n'avons jamais mis en évidence de décomposition dans ces conditions. Par contre pour le grenat de gadolinium à 60 kbar et 540°C nous avons pu constater un début de décomposition. Sur le diagramme de rayons X on observe les raies de GdIG non décomposé, les raies de la pérovskite $GdFeO_3$ et une raie supplémentaire à 2,53 Å qui est certainement une raie d'un oxyde de fer sans que l'on puisse dire de façon certaine s'il s'agit de $Fe_3O_4$ ou d'un autre oxyde.

De la courte étude qui précède nous pouvons tirer les deux conclusions suivantes. Premièrement nous avons confirmé la décomposition du grenat d'yttrium à haute pression et haute température mise en évidence par Marezio (1) et Geller (3) et par là-même infirmé l'existence d'une forme dense de $Y_3Fe_5O_{12}$ (2), au moins dans les conditions expérimentales utilisées. D'autre part nous avons montré que dans les conditions employées dans la suite de cette étude pour la mesure des points de Curie des grenats de terre rare, il n'y a pas à craindre de décomposition de ces composés.

Comme il a été dit plus haut, il est cependant prévisible que la décomposition en pérovskite $LnFeO_3$ et oxyde de fer se produit de façon générale pour tous ces composés, comme pour YIG, avec des frontières de décomposition qui peuvent varier dans l'espace P-T selon les grenats et selon la nature de l'environnement. C'est l'existence de produits de décomposition de plus grande densité moyenne que celle du grenat qui empêche l'apparition d'une forme haute pression de $Ln_3Fe_5O_{12}$.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III


1) Marezio M., Remeika J.P., Jayaraman A., J. Chem. Phys. 45, 5, 1821 (1966).

2) Shimada M., Kume S., Koizumi M., J. Amer., Ceram Soc. 51, 12, 713 (1968).

3) Geller S., Espinosa G.P., Crandall P.B., J. Amer. Ceram. Soc. 53, 6, 352 (1970).

4) Royce E.B., Symposium "High dynamic pressure" Paris 11-15 sept.1967.

5) Shaner J.W., Royce E.B., J. Appl. Phys. 39, 2, 492 (1968).

CHAPITRE IV

# LA THEORIE DE NEEL POUR LES FERRIMAGNETIQUES

## SES DEVELOPPEMENTS SOUS PRESSION.

Les propriétés magnétiques des ferrites ont été expliquées en 1948 par Néel (1) dans sa théorie sur l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Selon cette théorie les ions magnétiques se répartissent en différents sous-réseaux, chaque sous-réseau, ne contenant que des ions équivalents du point de vue magnétique, est traité comme une entité à laquelle on applique la théorie du champ moléculaire de Weiss (2).

Dans ce chapitre nous allons faire un bref rappel de la théorie de Weiss dans les ferromagnétiques puis nous exposerons la théorie du ferrimagnétisme de Néel et les développements auxquels elle a donné lieu pour expliquer les mesures faites sous pression modérée.

### I - CHAMP MOLECULAIRE DANS LES FERROMAGNETIQUES.

Pour rendre compte de l'aimantation spontanée dans les ferromagnétiques, Weiss admet l'existence d'un champ magnétique interne; ce champ appelé champ moléculaire ou champ d'échange est supposé proportionnel à l'aimantation du matériau. Sous son action les moments atomiques tendent à s'aligner. A une température donnée la valeur de l'aimantation est obtenue en écrivant que l'action du champ moléculaire et celle de l'agitation thermique s'équilibrent.

Le terme d'échange de l'hamiltonien pour deux atomes de spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ est donné sous la forme due à Heisenberg (3)

I) $E_{éch} = - 2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$

$J_{ij}$ est l'intégrale d'échange.

Si $J_{ij}$ est positif l'énergie est minimum pour un alignement parallèle des spins c'est à dire pour l'état ferromagnétique.
Si $J_{ij}$ est négatif l'énergie est minimum pour un alignement antiparallèle des spins c'est à dire pour un état antiferromagnétique.

On suppose que 1 'atome i est entouré de z atomes j équidistants. L'énergie d'échange totale sera donnée par

2) $$E_{éch} = -2\, J_{ij}\, \vec{S_i} \sum_j \vec{S_j} = -2\, J_{ij}\, \vec{S_i}\, (z\bar{S}_j)$$

$\bar{S}_j$ étant la valeur moyenne de spin des z atomes j.
Si $\nu_j \mathcal{N}$ est le nombre d'atomes j par mole, le moment magnétique molaire est

$$\vec{M_j} = -\nu_j \mathcal{N} g_j\, \mu_B\, \bar{S}_j$$

$g_j$ facteur Landé de l'atome j
$\mu_B$ magnéton de Bohr .
$\mathcal{N}$ nombre d'Avogadro.
Le moment magnétique de l'atome i est $\mu_i$

$$\vec{\mu_i} = -\, g_i\, \mu_B\, \vec{S_i}$$

La relation 2) s'écrit alors

3) $$E_{éch} = -2\, J_{ij} \left[\frac{\vec{\mu_i}}{g_i \mu_B}\right] \left[\frac{z\, \vec{M_j}}{\nu_j \mathcal{N} g_j\, \mu_B}\right] = -\, \frac{2\, z\, J_{ij}}{\nu_j\, \mathcal{N} g_i\, g_j\, \mu_B^2}\, \vec{\mu_i}\vec{M_j}$$

Dans l'approximation du champ moléculaire on suppose que l'énergie d'échange est due à l'interaction des moments élémentaires avec un champ interne $H_i$.

4) $$E_{éch} = -\, \vec{\mu_i}\, \vec{H_i}$$

En comparant 3) et 4) on obtient

$$\vec{H_i} = \frac{2 z J_{ij}}{\nu_j \mathcal{N} g_i g_j \mu_B^2}\, \vec{M_j}$$

qui est le champ d'échange posé à priori par Weiss sous la forme :

$$\vec{H_i} = n_{ij}\, \vec{M_j}$$

$n_{ij}$ est le coefficient de champ moléculaire, il est relié à l'intégrale d'échange par la relation

5) $$n_{ij} = \frac{2z\, J_{ij}}{\nu_j \sqrt{p}\, g_j\, g_i\, \mu_B^2}$$

L'hypothèse de Weiss revient à remplacer le champ appliqué $\vec{H}_o$ par un champ $\vec{H} = \vec{H}_o + \vec{H}_i = \vec{H}_o + n_{ij}\vec{M}_j$

En tenant compte de la quantification des moments magnétiques et en utilisant comme loi de répartition de l'énergie la loi de Boltzmann on peut montrer que l'aimantation en fonction de la température et du champ magnétique est donnée par la relation

6) $$M = M_o\, B_J\left[\frac{g J \mu_B H}{kT}\right]$$

$B_J$ étant la fonction de Brillouin

$$B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J}\coth\frac{2J+1}{2J}\alpha - \frac{1}{2J}\coth\frac{\alpha}{2J}$$

Dans l'hypothèse du champ moléculaire de Weiss l'aimantation d'un ferromagnétique à une température T et sous un champ magnétique appliqué $H_o$ peut être trouvée en résolvant simultanément les deux équations 7a et 7b

7a) $$\frac{M}{M_o} = B_J(\alpha)$$

avec $$\alpha = \frac{g J \mu_B (H_o + nM)}{k\,T} = \frac{M_o\,(H_o + nM)}{R\,T}$$

k est la constante de Boltzmann

R est la constante des gaz parfaits

7b) $$\frac{M}{M_o} = \frac{R\,T}{nM_o^2}\alpha - \frac{H_o}{nM_o} = g(\alpha)$$

Les équations 7a) et 7b) peuvent être résolues graphiquement (figure 1) ou par itération au calculateur. Des solutions non nulles en l'absence de champ appliqué existent si $g'(0)$ est inférieure à la dérivée de la fonction de Brillouin à l'origine $B'_J(0)$. La droite $g(\alpha)$ tangente à l'origine à la fonction de Brillouin définit la température de Curie $\theta$, température au-dessous de laquelle il existe une aimantation spontanée. L'expression de la température de Curie est :

8) $$\theta = \frac{nM_o^2}{R} B'_J(0) = \frac{nM_o^2}{R}\cdot\frac{J+1}{3J}$$

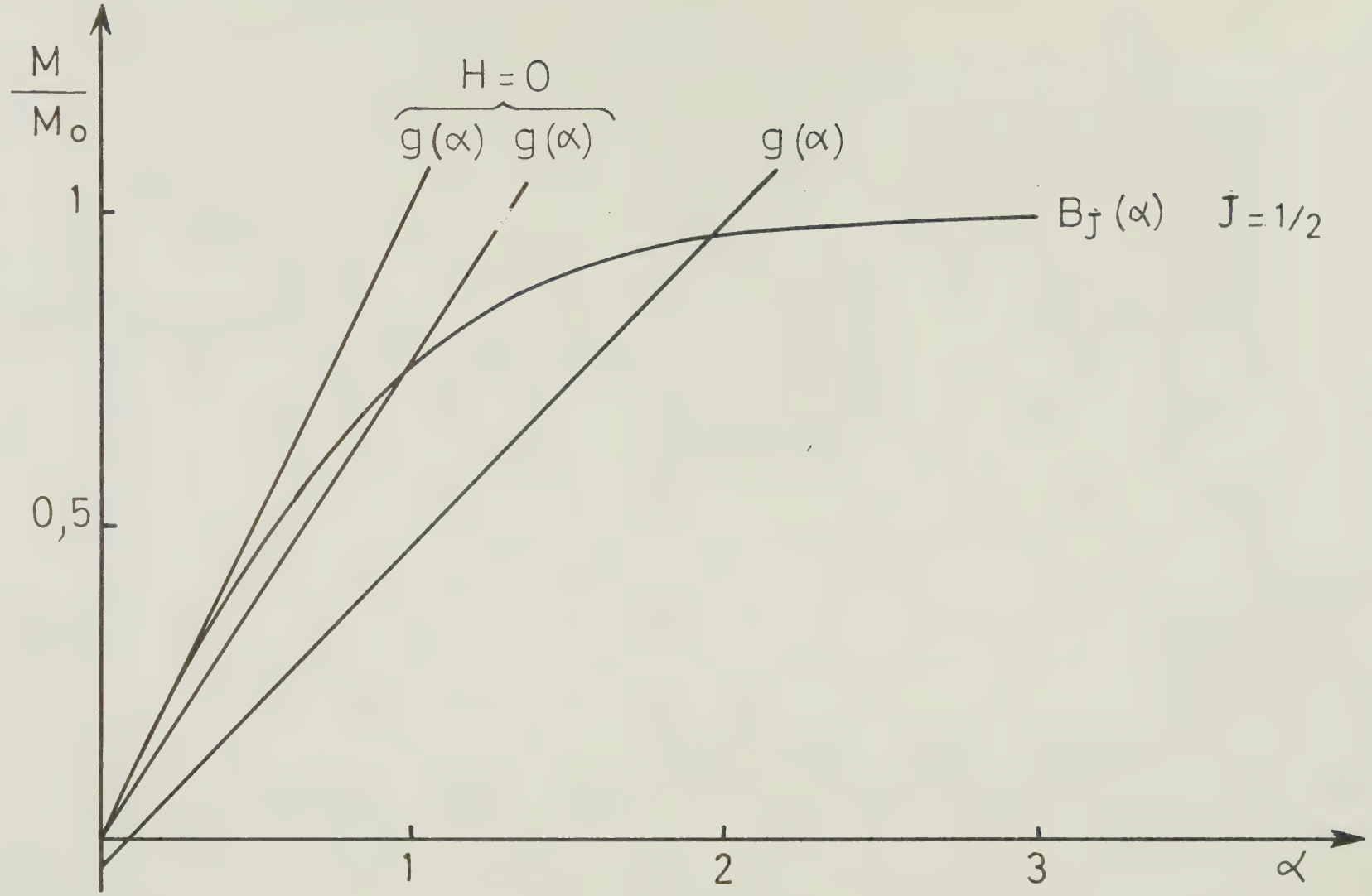



Figure 1

Résolution graphique des équations 7a) et 7b)

La susceptibilité magnétique est donnée par

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = M_o \, B'_J (\alpha) . \frac{M_o}{R \, T} [1 + n\chi]$$

Soit

9) $$\frac{1}{\chi} = \frac{R \, T}{M_o^2 \, B'_J (\alpha)} - n$$

Sur la courbe représentant l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température on peut déterminer le coefficient de champ moléculaire n et la température de Curie paramagnétique $\theta_p$, intersection de $I/\chi$ avec l'axe des températures.

IO) $$\theta_p = \frac{n \, M_o^2}{R} . B'_J (\alpha)$$

$\theta_p$ est toujours inférieure à $\theta$ définie par la relation 8).

Si la relation 9) est écrite pour donner explicitement la susceptibilité en fonction de la température elle devient :

II) $$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \cdot \frac{\theta_p}{\theta}$$

où $C = \frac{(J + 1) \, M_o^2}{3 \, JR}$ est la constante de Curie.

L'équation 11) est connue sous le nom de loi de Curie-Weiss.

## II - LE MODELE DU CHAMP MOLECULAIRE POUR DES SYSTEMES A DEUX OU TROIS SOUS-RESEAUX.

Les systèmes magnétiques comme les oxydes contiennent généralement différents sites magnétiques non équivalents. Cet état peut résulter de différences entre un ou plusieurs des facteurs suivants :

a) l'environnement cristallographique

b) la valeur du moment magnétique de l'ion

c) l'orientation du moment magnétique de l'ion.

Les différences dans l'environnement peuvent être dues à des différences dans le nombre ou dans le type des plus proches voisins : les sites tétraédrique et octaédrique du fer dans le grenat d'yttrium $Y_3\ Fe_5\ O_{12}$ en sont un exemple. L'inégalité des moments magnétiques peut provenir soit d'atomes magnétiques différents soit de deux états de valence différents d'un même ion. MnO est un exemple d'orientation différente des spins : bien que par ailleurs équivalents les sites du manganèse sont occupés par des ions dont la moitié ont des spins qui pointent dans une direction et l'autre moitié des spins qui pointent dans une direction opposée.

Il est commode de diviser les sites ioniques du cristal en groupes de façon telle que tous les éléments du groupe soient équivalents au point de vue magnétique, au sens défini plus haut; chaque groupe étant appelé sous-réseau. Néel (I) dans son modèle traite chaque sous-réseau comme une entité à laquelle est attribuée une aimantation moyenne, un champ magnétique interne et un ensemble de coefficients de champ moléculaire. Traitant d'abord le cas de systèmes à deux sous-réseaux, Néel met en évidence les conditions nécessaires pour l'apparition du ferrimagnétisme, ou de l'antiferromagnétisme, et prévoit l'allure des courbes d'aimantation ainsi que celle de la courbe de susceptibilité en fonction de la température. Pauthenet (4) et Aléonard (5) étendent et appliquent la théorie aux ferrites de terre rare à structure grenat qui possèdent trois sous-réseaux. Nous allons rappeler

brièvement le traitement pour une substance à trois sous-réseaux a, d, et c.

Soit $M_a$, $M_d$ et $M_c$ l'aimantation par mole de chaque sous-réseau. L'aimantation totale est la résultante des aimantations de chaque sous-réseau :

12) $$\vec{M} = \vec{M_a} + \vec{M_d} + \vec{M_c}$$

L'aimantation de chaque sous-réseau est donnée en fonction de la température par les relations suivantes semblables à la relation 6).

13)
$$M_a = \nu_a M_{ao} B_{J_a}\left[\frac{g_a J_a \mu_B (H_a + H_o)}{k T}\right] = \nu_a M_{ao} B_{J_a}\left[\frac{M_{ao}(H_a+H_o)}{RT}\right]$$

$$M_d = \nu_d M_{do} B_{J_d}\left[\frac{g_d J_d \mu_B (H_d + H_o)}{k T}\right] = \nu_d M_{do} B_{J_d}\left[\frac{M_{do}(H_d+H_o)}{RT}\right]$$

$$M_c = \nu_c M_{co} B_{J_c}\left[\frac{g_c J_c \mu_B (H_c + H_o)}{k T}\right] = \nu_c M_{co} B_{J_c}\left[\frac{M_{co}(H_c+H_o)}{RT}\right]$$

avec $M_{ao} = \mathcal{N} g_a J_a \mu_B$

$\nu_a$ , $\nu_d$ , $\nu_c$ représentent respectivement le nombre d'ions magnétiques par mole dans les sous-réseaux a, d, et c.

$H_a$, $H_d$ et $H_c$ sont les champs effectifs dans chaque sous-réseau :

$$\vec{H_i} = \sum_j n_{ij} \vec{M_j}$$

Soit :

14)
$$H_a = n_{aa} M_a + n_{ad} M_d + n_{ac} M_c$$

$$H_d = n_{ad} M_a + n_{dd} M_d + n_{dc} M_c$$

$$H_c = n_{ac} M_a + n_{dc} M_d + n_{cc} M_c$$

Dans les relations I4) on considère uniquement la valeur absolue de $H_a$, $H_d$, $H_c$, $M_a$, $M_d$ et $M_c$.

On adopte ici pour le $n_{ij}$ la convention de signe utilisée pour les grenats de terre rare par Pauthenet (4) à savoir :

$n_{ad}$ et $n_{dc}$ positifs

$n_{aa}$, $n_{dd}$, $n_{cc}$ et $n_{ac}$ négatifs.

Nous allons examiner ce que donnent les relations 12), 13) et 14) successivement dans la région des hautes températures où le corps est paramagnétique puis dans la région des basses températures où il y a apparition d'une aimantation spontanée.

A) Région paramagnétique.

Dans la région paramagnétique, au-dessus de la température de Curie, l'argument de la fonction de Brillouin $\alpha = \frac{M_{ao}(H_a+H_o)}{RT}$ est très petit et on peut la développer en série. Au 1$^{er}$ ordre on a :

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J}\alpha$$

Les relations 13) deviennent :

$$M_a = \left[\frac{J_a+1}{3J_a}\nu_a M_{ao}^2\right]\left[\frac{H_a+H_o}{RT}\right] = \frac{C_a(H_a+H_o)}{RT}$$

15)
$$M_d = \left[\frac{J_d+1}{3J_d}\nu_d M_{do}^2\right]\cdot\left[\frac{H_d+H_o}{RT}\right]$$

$$M_c = \left[\frac{J_c+1}{3J_c}\nu_c M_{co}^2\right]\cdot\left[\frac{H_c+H_o}{RT}\right]$$

A partir des relations 12, 14) et 15) on peut calculer la susceptibilité $\chi = \frac{M}{H_o}$ du composé. On trouve :

16)
$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^3 + aT^2 + bT + c}{a'T^2 + b'T + c'}$$

avec :

17)
$$\begin{cases} a' = C_a + C_d + C_c \\ b' = C_aC_d(2n_{ad}-n_{dd}-n_{aa}) + C_aC_c(2n_{ac}-n_{cc}-n_{aa}) + C_dC_c(2n_{dc}-n_{cc}-n_{dd}) \\ c' = C_aC_dC_c(n_{aa}n_{cc}+n_{dd}n_{cc}+n_{aa}n_{dd}-n_{ac}^2-n_{ad}^2-2n_{cc}n_{ad}-2n_{dd}n_{ac}-n_{dc}^2 \\ \qquad -2n_{aa}n_{dc}+2n_{ad}n_{dc}+2n_{ac}n_{dc}+2n_{ac}n_{ad}) \\ a = -(n_{aa}C_a + n_{dd}C_d + n_{cc}C_c) \\ b = C_aC_d(n_{aa}n_{dd}-n_{ad}^2) + C_dC_c(n_{dd}n_{cc}-n_{dc}^2) + C_aC_c(n_{aa}n_{cc}-n_{ac}^2) \\ c = C_aC_dC_c(n_{aa}n_{dc}^2+n_{dd}n_{ac}^2+n_{cc}n_{ad}^2-2n_{ad}n_{ac}n_{dc}-n_{aa}n_{dd}n_{cc}) \end{cases}$$

L'équation I6) peut également se mettre sous la forme

I8) $$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C}+\frac{1}{\chi_o}-\frac{\sigma T+m}{T^2-kT+l}$$

L'expression des constantes C, $1/\chi_o$, $\sigma$, m, k et l en fonction des a, b, c, a', b', et c' définis précédemment est donnée par Aléonard dans la référence (5).

A la température $\theta_p$ à laquelle $\chi$ devient infini, il apparaît une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué. $\theta_p$ est racine de l'équation

I9) $$T^3 + aT^2 + bT + c = 0$$

Cette équation se simplifie dans le cas de substances ne possèdant que deux sous-réseaux magnétiques. C'est le cas des grenats d'yttrium et de lutécium où le 3ème sous-réseau c est occupé par les ions $Y^{3+}$ ou $Lu^{3+}$ dont les moments magnétiques sont nuls. On a alors :

$$c = 0$$

$$a = -(n_{aa}C_a + n_{dd}C_d)$$

$$b = C_aC_d\,(n_{aa}n_{dd} - n_{ad}^2)$$

L'équation I9) devient

20) $$T^2 - (n_{aa}C_a + n_{dd}C_d)\,T + C_aC_d\,(n_{aa}n_{dd} - n_{ad}^2) = 0$$

$\theta_p$ est la racine positive de cette équation.

Les coefficients de champ moléculaire à utiliser dans le calcul de $\theta_p$ doivent être pris à la température $\theta_p$. Selon Néel (6) les coefficients de champ moléculaire varie avec la température suivant la loi

21) $$n_{ij}^T = n_{ij}^o\,(1 + \gamma T)$$

Les mesures de susceptibilité magnétique de Pauthenet (4) et Aléonard (5) ont confirmé cette hypothèse. $\theta_p$ s'écrit en fonction des coefficients de champ moléculaire à 0 °K sous la forme

22) $$\theta_p = \frac{A}{1 - A\gamma}$$ avec

23) $$A = \frac{n_{aa}^o C_a + n_{dd}^o C_d + \sqrt{(n_{aa}^o C_a - n_{dd}^o C_d)^2 + 4C_a \cdot C_d (n_{ad}^o)^2}}{2}$$

Dans le cas des composés ayant trois sous-réseaux magnétiques, il n'est pas possible d'obtenir une expression algébrique simple pour $\theta_p$, on peut néanmoins calculer sa valeur numérique. $\theta_p$ est racine de l'équation :

24) $$T^3(1+a\gamma) + T^2(a+2b\gamma) + T(b+3c\gamma) + c = 0$$

Cette équation se déduit de la relation I9) en tenant compte de la variation des coefficients de champ moléculaire avec la température (relation 21). On peut négliger les puissances de $\gamma$ supérieures à 1 car $\gamma$ vaut $-1,3.10^{-4} deg^{-1}$. Pour les grenats de terre rare ayant trois sous-réseaux magnétiques, les mesures de Pauthenet (4) et Aléonard (5) ont montré que l'interaction à l'intérieur du sous-réseau c, sous-réseau des terres rares, est très faible et on peut négliger $n_{cc}$. Les valeurs des constantes a, b et c déduites des relations I7) se réduisent alors à :

$$a = -(n_{aa}C_a + n_{dd}C_d)$$

$$b = C_aC_d(n_{aa}n_{dd}-n_{ad}^2) - n_{dc}^2C_dC_c - n_{ac}^2C_aC_c$$

$$c = C_aC_dC_c(n_{aa}n_{dc}^2 + n_{dd}n_{ac}^2 - 2n_{ad}n_{ac}n_{dc})$$

La température de Curie paramagnétique $\theta_p$ qu'on peut calculer par les relations 22), 23) et 24) sont légèrement supérieures à la température $\theta$ à laquelle disparaît l'aimantation spontanée. Ceci est dû, d'après Néel (1), aux fluctuations de champ moléculaire et la différence $\theta_p - \theta$ matérialise l'écart entre l'approximation du champ moléculaire et une théorie rigoureuse. Dans le tableau I nous donnons, pour les grenats d'yttrium, de lutécium et de gadolinium les températures $\theta_p$ calculées et $\theta$ mesurées.

Tableau I

| | YIG | LuIG | GdIG |
|---|---|---|---|
| $\theta$ mesurée (4) °K | 560 | 549 | 564 |
| $\theta_p$ calculée °K | 602 | 569 | 588 |

$\theta$ température de Curie mesurée par Pauthenet par disparition de l'aimantation spontanée,

$\theta_p$ température de Curie que nous avons calculée par les relations 22), 23) et 24) en utilisant les coefficients de champ moléculaire de Aléonard.

B) Région ferrimagnétique.

L'aimantation spontanée dans la région ferrimagnétique est donnée par la résolution simultanée des équations 12) et 13). Au dessous du point de Curie le champ moléculaire est toujours très grand vis à vis de celui appliqué que l'on peut négliger. Les équations 13) s'écrivent alors :

$$M_a = \nu_a M_{ao} B_{J_a}\left[\frac{M_{ao} H_a}{RT}\right]$$

25) $$M_d = \nu_d M_{do} B_{J_d}\left[\frac{M_{do} H_d}{RT}\right]$$

$$M_c = \nu_c M_{co} B_{J_c}\left[\frac{M_{co} H_c}{RT}\right]$$

Les équations 25) ont été résolues dans le cas du grenat d'yttrium et de gadolinium, par une méthode itérative au calculateur par Anderson (7-8) et graphiquement, en faisant quelques hypothèses simplificatrices par Pauthenet (4).

Nous rappelons ici la méthode employée par Pauthenet. Il utilise pour calculer l'aimantation spontanée du grenat d'yttrium la méthode graphique décrite par Néél (1) pour les substances n'ayant que deux sous-réseaux magnétiques. Il calcule ensuite l'aimantation spontanée du grenat de gadolinium en supposant que l'aimantation des sous-réseaux fer est la même dans GdIG que dans YIG. Il définit un coefficient de champ moléculaire moyen n entre l'ensemble des ions des sous-réseaux fer et les ions gadolinium formant le sous-réseaux c; n est tel que :

26) $$n(M_d - M_a) = n_{ac} M_a + n_{dc} M_c$$

L'aimantation du sous-réseau c est alors obtenue en résolvant graphiquement l'équation :

27) $$M_c = \nu_c M_{co} B_{J_c}\left\{\frac{g_c J_c \mu_B}{kT}\left[n(M_d - M_a) + n_{cc} M_c\right]\right\}$$

L'accord entre l'aimantation spontanée mesurée et celle calculée est relativement bon, aussi bien en ce qui concerne le grenat d'yttrium que le grenat de gadolinium.

Dans les calculs précédents, nous avons admis que nous connaissions les coefficients de champ moléculaire, nous allons voir maintenant comment on peut les déterminer.

C) Calcul des coefficients de champ moléculaire.

Les résultats des mesures d'aimantation spontanée et de susceptibilité magnétique peuvent être mis sous des formes identiques à celles des lois théoriques exposées dans les paragraphes précédents définissant ainsi les valeurs numériques des coefficients de champ moléculaire. Ceux-ci apparaissent comme des paramètres qui peuvent être calculés soit dans la phase ferrimagnétique, soit dans la phase paramagnétique.

1- Détermination des coefficients de champ moléculaire dans la phase paramagnétique.

Cette détermination a été faite pour les grenats de terre rare par Pauthenet (4) et Aléonard (5). Pour les grenats d'yttrium et de lutécium ne contenant que deux sous-réseaux magnétiques les mesures de susceptibilité pour des températures supérieures à la température de Curie peuvent être mises sous une forme analogue à 21) mais dans laquelle on tient compte de la variation des coefficients de champ moléculaire avec la température :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi'_o} - \frac{\sigma'}{T-\theta'}$$

Cette relation en fait n'est pas valable au voisinage immédiat de la température de Curie et ne s'applique bien que pour $T > \theta + 100^\circ$ (voir fig. 2). Les résultats expérimentaux permettent de déterminer les constantes $C'$, $\chi'_o$, $\sigma'$ et $\theta'$ qui elles-mêmes s'expriment en fonction des coefficients $n_{aa}$, $n_{dd}$ et $n_{ad}$ ainsi que de la constante de Curie des ions fer.

Pour les grenats de terre rare ayant trois sous-réseaux magnétiques, on suppose que les coefficients $n_{aa}$, $n_{dd}$ et $n_{ad}$ sont les mêmes que dans le cas de YIG et LuIG et d'autre part $n_{cc}$ étant très petit, il peut être négligé, comme nous l'avons déjà remarqué

précédemment. On obtient alors $n_{ac}$ et $n_{dc}$ à partir de la relation :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi'_o} - \frac{\sigma' T + m'}{T^2 - \theta' T + 1'}$$

relation qui, moyennant les hypothèses faites ne dépend plus que de $n_{ac}$ et $n_{dc}$.

Avec les coefficients de champ moléculaire ainsi déterminés, il est possible de calculer l'aimantation spontanée des grenats de terre rare au-dessous de la température de Curie. Les valeurs calculées sont alors relativement en bon accord avec celles mesurées expérimentalement.

2- Détermination des coefficients de champ moléculaire dans la phase ferrimagnétique.

Anderson (7), Rado (9) et Gianino (10) calculent les coefficients de champ moléculaire à partir de mesure d'aimantation spontanée en fonction de la température.

Anderson détermine au calculateur par approximations successives l'ensemble des coefficients de YIG $n_{aa}$, $n_{dd}$ et $n_{ad}$ qui rendent l'écart quadratique $[M(T)_{exp} - M(T)_{cal}]^2$ minimum. Il détermine d'une part un ensemble de coefficients de champ moléculaire $n_{ij}$ indépendants de la température, d'autre part un ensemble de $n_{ij}^T$ variant avec la température selon la loi déterminée par Aléonard. Dans le cas du grenat de gadolinium à trois sous-réseaux magnétiques le problème est plus compliqué et il est résolu par étapes successives. Anderson utilise comme point de départ les coefficients déterminés pour YIG et le fait que les variations de de $n_{dc}$ et $n_{ac}$ modifient principalement la température de compensation tandis que la variation de $n_{cc}$ modifie surtout la forme de la courbe d'aimantation au-dessous de 100°K.

Les coefficients de champ moléculaire ainsi définis donnent dans toute la région ferrimagnétique, un bon accord entre l'aimantation spontanée mesurée et celle calculée. Ces coefficients fournissent également des aimantations spontanées pour les sous-réseaux a et d qui sont en bon accord avec les mesures par résonance magnétique nucléaire de Boyd (11).

Au lieu d'employer une méthode d'approximation pour déterminer les coefficients de champ moléculaire, Rado utilise une méthode algébrique. Cette méthode détermine des coefficients de champ moléculaire légèrement moins précis que ceux trouvés en minimisant l'écart quadratique, mais elle est nettement plus rapide. L'hypothèse principale de la méthode algébrique est de considérer les interactions a-d comme étant beaucoup plus fortes que les interactions a-a et d-d qui, de ce fait, peuvent être considérées comme des perturbations. On commence par choisir $n_{aa}=n_{dd}=0$ et à calculer la courbe $\bar{M}(T)$ "non perturbée", $n_{ad}$ étant déterminé à partir de la température de Curie et de l'aimantation à 0°K. Puis on développe l'aimantation en série de $n_{aa}$ et $n_{dd}$, et au premier ordre on obtient :

28) $$M = \bar{M} + n_{aa}M_{\alpha} + n_{dd}M_{\beta}$$

$\bar{M}$ étant la valeur non perturbée calculée précédemment.
L'équation 28) peut se mettre sous la forme :

29) $$\frac{M - \bar{M}}{G} = \frac{F}{G} n_{aa} + n_{dd}$$

F et G étant deux quantités dépendant de la température et qui peuvent être entièrement déterminées à partir de la courbe non perturbée. La relation 29) permet donc de déterminer $n_{aa}$ et $n_{dd}$.

Gianino (10) applique cette méthode à YIG. Il montre que la méthode algébrique détermine une paire $n_{aa}$, $n_{dd}$ parmi l'ensemble des paires possibles, et que les valeurs de $n_{aa}$ et $n_{dd}$ ainsi déterminées sont en assez bon accord avec les valeurs obtenues en minimisant l'écart quadratique.

Dans un article plus récent Anderson (12) a démontré que l'ensemble des coefficients de champ moléculaire pour deux sous-réseaux magnétiques est unique. Pour obtenir cette solution unique, il faut tenir compte du fait que le rapport des aimantations des deux sous-réseaux tend vers une limite constante lorsque T tend vers la température de Curie (1). Aucune détermination de coefficients de champ moléculaire n'a encore été faite en tenant compte de cette condition supplémentaire.

Afin de donner une idée de la dispersion des $n_{ij}$ calculés par ces différents auteurs, nous avons groupé dans le tableau II

et sur les figures 2 et 3 les principaux résultats obtenus pour YIG.

Tableau II

| Auteur | Année | Réf. | $n_{ad}$ | $n_{aa}$ | $n_{dd}$ | Y |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pauthenet | 1958 | 4 | 92,75 | -43,99 | -26,31 | $-1.10^{-4}$ |
| Aléonard | 1960 | 5 | 96,4 | -46,8 | -26,4 | $-1,31.10^{-4}$ |
| Harris | 1963 | 13 | 121,57 | -48,71 | -16,24 | |
| Anderson | 1964 | 7 | 96,9<br>96,9 | -59,9<br>-64,8 | -28,05<br>-30,35 | $-1,3.10^{-4}$ |
| Gonano | 1967 | 14 | 86,01 | -3,84 | - 5,11 | |
| Gianino | 1967 | 10 | 100,6 | -72,23 | -26,96 | |
| Strenzwilk | 1968 | 15 | 105,74<br>101,56 | -60,77<br>-56,32 | -30,66<br>-27,79 | |

Coefficients de champ moléculaire de YIG, l'aimantation spontanée étant exprimée en uem/mole.

La figure 2 représente la susceptibilité magnétique de YIG dans la phase paramagnétique, calculée en utilisant les coefficients de champ moléculaire déterminés par Anderson (courbe en trait plein) ou ceux déterminés par Aléonard (courbe pointillée) ainsi que les points expérimentaux d'Aléonard. Les résultats obtenus par Pauthenet aussi bien en ce qui concerne les points mesurés que la courbe calculée sont sensiblement confondus avec ceux d'Aléonard.

La figure 3 représente l'aimantation spontanée de YIG. La courbe en pointillé représente à la fois les résultats expérimentaux et la courbe calculée d'Anderson. Les points représentent les

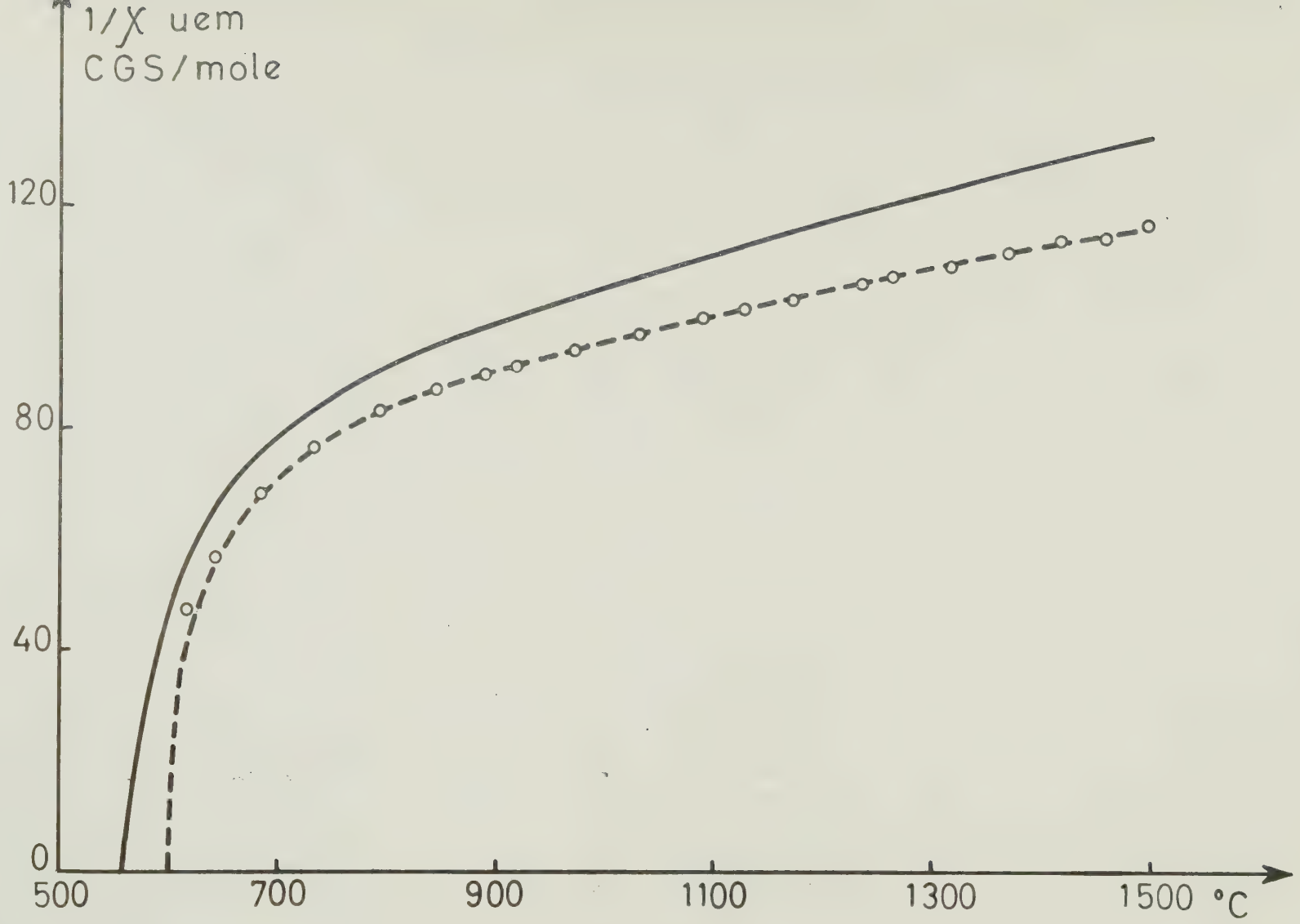



**Figure 2**

Inverse de la susceptibilité paramagnétique de YIG en fonction de la température

o points expérimentaux de Aléonard

——courbe calculée d'après les coefficients de champ moléculaire de Aléonard.

---courbe calculée d'après les coefficients de champ moléculaire d'Anderson.

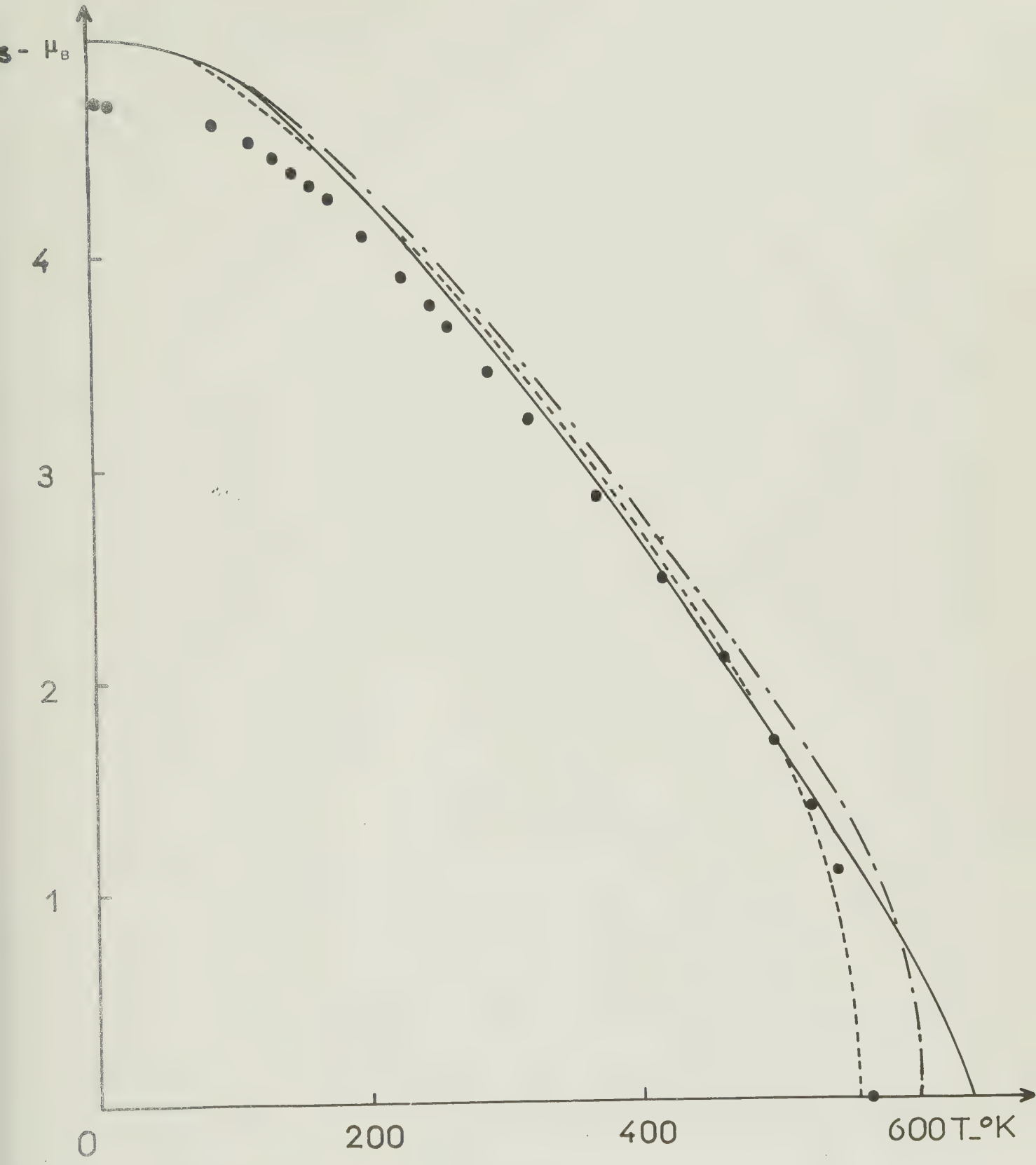



Figure 3 : Aimantation spontanée de YIG en fonction de la température

- mesurée par Pauthenet
- calculée d'après les coefficients de champ moléculaire de Pauthenet
- calculée d'après les coefficients de champ moléculaire de Aléonard
- mesurée et calculée par Anderson

mesures de Pauthenet et la courbe en trait plein, l'aimantation que celui-ci calcule à partir des coefficients de champ moléculaire déterminés dans la région paramagnétique. Un calcul semblable effectué à partir des coefficients de champ moléculaire déterminés par Aléonard fournit la courbe en traits et points.

A l'examen du tableau II et des figures 2 et 3 , on voit qu'il est difficile de faire un choix parmi ces différents coefficients de champ moléculaire. En général, ils donnent tous un bon accord avec l'expérience dans la gamme de température où ils ont été calculés mais ne permettent pas d'interpréter des mesures faites en dehors de cette zone de température. Pour YIG, on voit que les coefficients d'Anderson calculés dans la région ferrimagnétique ne permettent pas de prévoir correctement la susceptibilité dans la phase paramagnétique. Cependant ce sont ces coefficients qui décrivent le mieux l'aimantation spontanée et le comportement autour du point de Curie dans les deux phases. Dans la région ferrimagnétique, l'écart entre les courbes calculées à partir des trois ensembles de coefficients de champ moléculaire est, sauf au voisinage du point de Curie, du même ordre que la dispersion entre les mesures de Pauthenet et d'Anderson. Cette dispersion est certainement due d'une part aux erreurs expérimentales, d'autre part et surtout à la pureté des produits utilisés, de faibles additions de terre rare magnétique pouvant modifier de façon importante la forme de la courbe d'aimantation à basse température. Ce sont les coefficients de Pauthenet qui décrivent le mieux les propriétés magnétiques sur la plus large gamme de température, aussi bien dans la phase ferrimagnétique que dans la phase paramagnétique.

Il ressort de cet examen qu'il serait nécessaire de refaire des mesures d'aimantation spontanée et de susceptibilité sur des produits très purs et de déterminer les coefficients de champ moléculaire en utilisant les résultats obtenus aussi bien dans la phase ferrimagnétique que paramagnétique. Pour notre part, dans notre essai d'interprétation, nous avons utilisé parallèlement les coefficients de champ moléculaire déterminés par Pauthenet et Anderson.

## III - EFFET DE LA PRESSION SUR LA TEMPERATURE DE CURIE DES FERRIMAGNETIQUES : CAS DES PRESSIONS MODEREES.

Dans ce qui précède, nous avons examiné l'effet de la température sur les propriétés magnétiques des ferrimagnétiques. Cependant, à aucun moment, nous n'avons été amenés à dissocier les deux effets contenus implicitement dans ce paramètre, à savoir la dilatation thermique et l'agitation thermique.

En effet, si dans les expressions de l'aimantation spontanée, il semble que la fonction de Brillouin exprime l'effet de l'agitation thermique et que la variation des $n_{ij}$ avec la température rende compte de l'influence de la dilatation thermique, il est possible que cette séparation soit assez arbitraire. Il en résulte une ambiguité sur la signification des divers paramètres introduits, celle-ci variant suivant les auteurs. Par exemple, le paramètre $\gamma''$ est introduit par Néel pour exprimer la variation des $n_{ij}$ avec la température, tandis que Anderson le considère comme un paramètre supplémentaire et il calcule indifféremment des $n_{ij}$ dépendants ou indépendants de la température.

Pour séparer les deux effets ci-dessus, deux démarches sont possibles. On peut modifier les distances interatomiques, soit en remplaçant certains ions par d'autres de dimensions différentes, soit directement par l'application d'une pression. Le second procédé, sans aucun doute préférable au premier, a été utilisé par Bloch dont les mesures ont porté sur divers composés d'oxydes dans un domaine de pression modérée (16 à 18). Nous rappelons ici brièvement les hypothèses faites par Bloch (16) pour tenter d'interpréter ses résultats dans le cadre de la théorie du champ moléculaire ainsi que les conclusions auxquelles il aboutit pour les composés d'oxydes.

Le modèle est construit sur les deux hypothèses suivantes :

1) les moments à saturation des divers ions magnétiques ne varient pas avec la pression,

2) les coefficients de champ moléculaire ne dépendent que du volume.

La première hypothèse se justifie par les mesures de variation d'aimantation sous pression (17). L'aimantation varie

assez peu sous pression et la variation peut être entièrement expliquée par la variation des coefficients de champ moléculaire avec la pression. La deuxième hypothèse peut se traduire par la relation :

30) $$n_{ij} = n_{ij}\left[V(TP)\right]$$

La relation 21) $n_{ij}^{T} = n_{ij}^{o}(1 + \gamma T)$ est un cas particulier de la relation précédente où la variation du volume est due uniquement à l'effet de la température.

De la relation 30), on tire :

31) $$-\frac{1}{K n_{ij}^{T}}\left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial P}^{T}\right)_T = \frac{1}{\alpha n_{ij}^{T}}\left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial T}^{T}\right)_P = \frac{d\,\mathrm{Log}\, n_{ij}^{T}}{d\,\mathrm{Log}\, V}$$

où $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ est le coefficient de dilatation volumique et

$K = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ est la compressibilité.

En tenant compte de la relation 21) la relation 31) devient :

32) $$\frac{d\,\mathrm{Log}\, n_{ij}^{T}}{d\,\mathrm{Log}\, V} = \frac{-1}{K\, n_{ij}^{T}}\left(\frac{\partial n_{ij}}{\partial P}^{T}\right)_T = \frac{\gamma}{\alpha(1 + \gamma T)}$$

L'hypothèse faite précédemment d'une seule loi de variation avec la température pour les différents coefficients de champ moléculaire entraîne pour ces derniers une seule loi de variation avec la pression.

Reprenant l'expression de la température de Curie d'un ferrimagnétique à deux sous-réseaux en fonction des coefficients de champ moléculaire, on a :

33) $$\Theta = \frac{n_{aa}^{\theta} C_a + n_{dd}^{\theta} C_d + \sqrt{(n_{aa}^{\theta} C_a - n_{dd}^{\theta} C_d)^2 + 4 C_a C_d n_{ad}^{\theta\,2}}}{2}$$

Sachant que $C_a$ et $C_d$ ne dépendent pas de la pression (hypothèse 1), on peut établir la relation :

34) $$\frac{d\,\mathrm{Log}\,\Theta}{d\,\mathrm{Log}\, V} = \frac{d\,\mathrm{Log}\, n_{ij}^{\theta}}{d\,\mathrm{Log}\, V} = \frac{-\frac{1}{K}\,\frac{1}{\Theta}\,\frac{d\Theta}{dP}}{1 - \frac{\alpha}{K}\,\frac{d\Theta}{dP}}$$

Les relations 32) et 34) fournissent deux déterminations différentes de la variation des coefficients de champ moléculaire avec le volume : la relation 32) à partir de la variation des $n_{ij}$ avec la température déduite de mesures de susceptibilité; la relation 34) à partir de la mesure de la variation du point de Curie sous pression. Pour YIG, pour lequel on connaît toutes les grandeurs contenues dans ces deux relations, on obtient dans les deux cas des valeurs voisines de -10/3 pour d Log $\Theta$ / d Log V. Cet accord justifie en partie les hypothèses faites et en particulier le fait de considérer que les coefficients de champ moléculaire dépendent du volume et donc de la température à pression atmosphérique.

Des mesures de variation du point de Curie effectuées sur des grenats de terre rare et sur des composés d'oxydes (18), dans la même gamme de pression, ont fourni également une valeur de l'ordre de -10/3 pour le rapport d Log $\Theta$/ d Log V. Bloch (16) en a déduit que les interactions de superéchange varient comme la puissance -10/3 du volume dans ces composés.

Dans tout ce qui précède $\alpha$ et K ont été considérés indépendants de la pression ce qui se justifie dans le faible domaine de pression considéré ($< 10$ kbar). Mais nous verrons dans le chapitre suivant que ceci n'est plus valable lorsqu'on augmente le domaine de pression.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV


(1) Néel L, Ann. de Phys. (Paris) 12, 3, 137 (1948)

(2) Weiss P., J. Phys. (4) 6, 661 (1907)

(3) Heisenberg W., Z. Physik 49, 619 (1928)

(4) Pauthenet R., Ann. de Phys. (Paris) 3, 424 (1958)

(5) Aléonard R., J. Phys. Chem. Solids, 15, 167 (1960)

(6) Néel L., J. Phys. Radium 12, 258 (1951)

(7) Anderson E.E., Phys. Rev. 134, 6A, A1581 (1964)

(8) Anderson E.E., Thèse Maryland, USA (1964)

(9) Rado G.T., Folen V.J., J. Appl. Phys. 31, 1 (1967)

(10) Gianino P.D., Grossbard N., J. Appl. Phys. 38, 129 (1967)

(11) Boyd E.L., Moruzzi V.L., Smart J.S., J. Appl. Phys. 34, 3049 (1963)

(12) Anderson E.E., Phys. Stat. Sol. 25, K31 (1968)

(13) Harris A.B., Phys. Rev. 132, 6, 2398 (1963)

(14) Gonano R., Hunt E., Meyer H., Phys. Rev. 156, 2, 521 (1967)

(15) Strenzwilk D.F., Anderson E.E., Phys. Rev. 175, 2, 654 (1968)

(16) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., C.R. série B 262, 404 (1966)

(17) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., J. Appl. Phys. 37, 1401 (1966)

(18) Bloch D., J. Phys. Chem. Solids 27, 881 (1966).

# CHAPITRE V

## GRENATS DE TERRES RARES PURS

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

### I - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons mesuré la variation de la température de Curie de ferrites de terres rares et d'yttrium à structure grenat jusqu'à 60 kbar. Nous avons étudié le grenat d'yttrium (YIG), le grenat de samarium (SmIG), le grenat de gadolinium (GdIG), le grenat de dysprosium (DyIG) et le grenat d'holmiun (HoIG).

A) Variation des points de Curie avec la pression.

Les mesures de température de Curie ont été effectuées principalement en milieu compresseur fluide dans la cellule décrite au chapitre II. Comme nous l'avons signalé alors, il n'a pas été possible dans cette cellule d'effectuer des mesures de température de Curie à des pressions inférieures à 20 kbar à cause de la transformation de phase I-III du PTFE. Cependant, pour le grenat d'yttrium qui a une température de Curie suffisamment basse, il a été possible d'effectuer ces mesures entre 0 et 60 kbar en utilisant le plomb comme milieu transmetteur de pression dans la cellule. Au cours de ces mesures la pression a été déterminée in situ à l'aide d'un étalon interne. En effet, au dessous de 20 kbar le fonctionnement de l'appareil haute pression n'est pas très reproductible et il est difficile de connaître la pression par un étalonnage

préalable. Pour cette mesure nous utilisons un tore échantillon formé de deux parties, une partie constituant l'échantillon proprement dit (YIG), l'autre étant l'étalon (ici l'invar), par ailleurs les enroulements primaires et secondaires sont les mêmes que dans un essai normal, le thermocouple est placé à l'interface échantillon-étalon. La pression est donc déterminée à partir de la variation de la température de Curie de l'invar. Nous avons choisi l'invar comme étalon car sa perméabilité est relativement grande ce qui permet d'avoir un signal important même pour un tore de très faible épaisseur, d'autre part, sa température Curie est très inférieure à celle de YIG et les signaux donnés par les deux corps sont ainsi bien séparés. De plus, la température de Curie de l'invar sous pression a été déterminée par Patrick (1) et par Léger (2-3) et la pente $d\theta/dP$ est grande -3,5 deg. $kbar^{-1}$ ce qui permet une détermination de la pression assez précise bien que le signal soit un peu étalé. En ce qui concerne les autres grenats de terre rare qui ont une température de Curie légèrement plus élevée que celle du grenat d'yttrium, il n'a pas été possible de faire des mesures dans du plomb. En effet pour ces grenats au cours du premier chauffage le plomb fondait (4), attaquant alors la soudure du thermocouple, rendant ainsi toute mesure ultérieure impossible.

Les figures 1, 2 et 3 donnent la variation de la température de Curie avec la pression pour les grenats étudiés : YIG, SmIG, GdIG, DyIG et HoIG. Chaque courbe est le résultat de deux ou trois essais différents. Le point de Curie est déterminé à pression constante au cours du chauffage et du refroidissement, la température variant à une vitesse de 0,2 deg. $s^{-1}$. A chaque pression on effectue au minimum deux montées en température et parfois trois ou quatre lorsque la dispersion paraît trop grande (écart supérieur au degré entre les déterminations

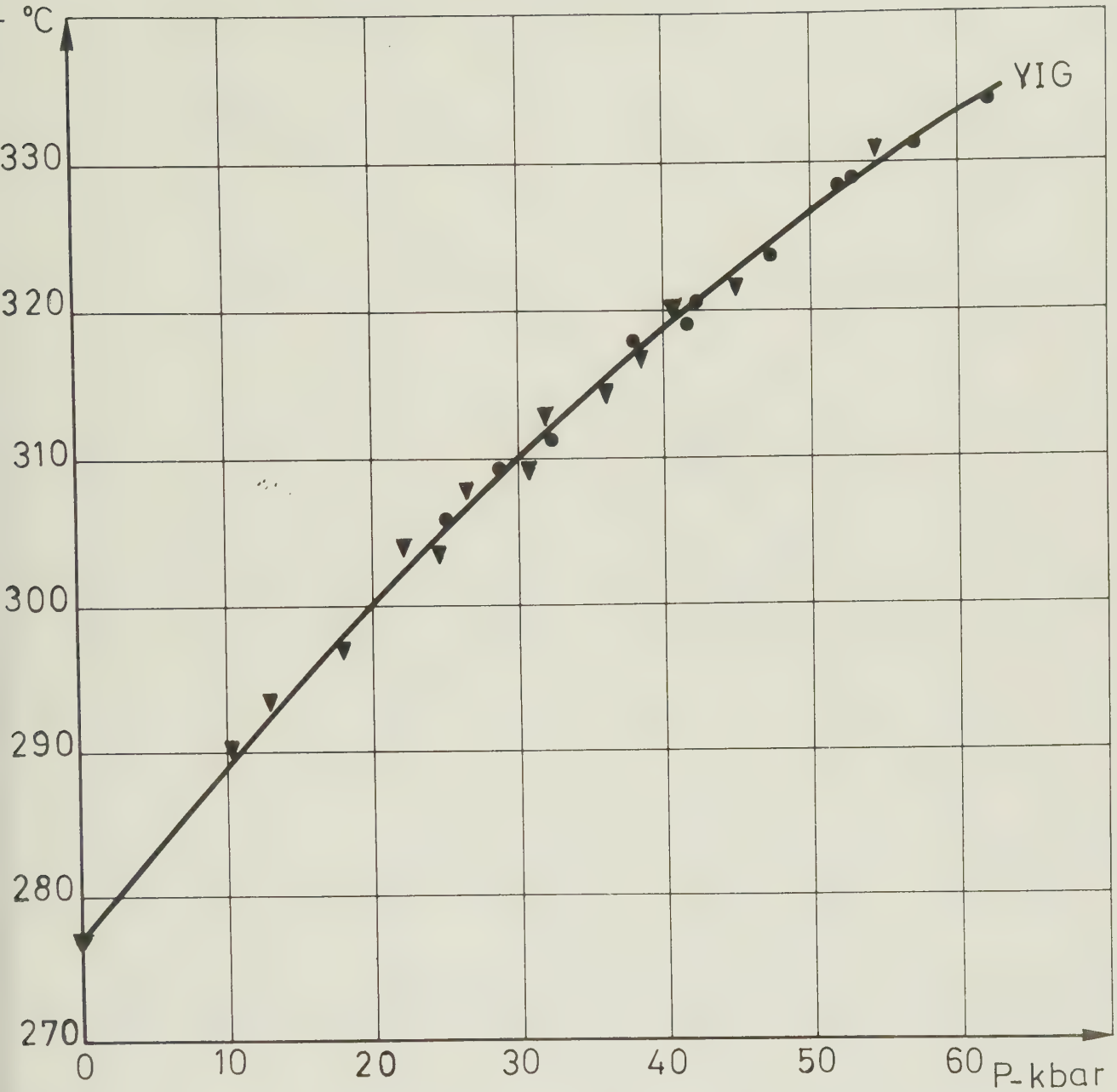



Figure 1

Température de Curie de YIG en fonction de la pression
▼ mesurée dans du plomb
● mesurée dans du fluide

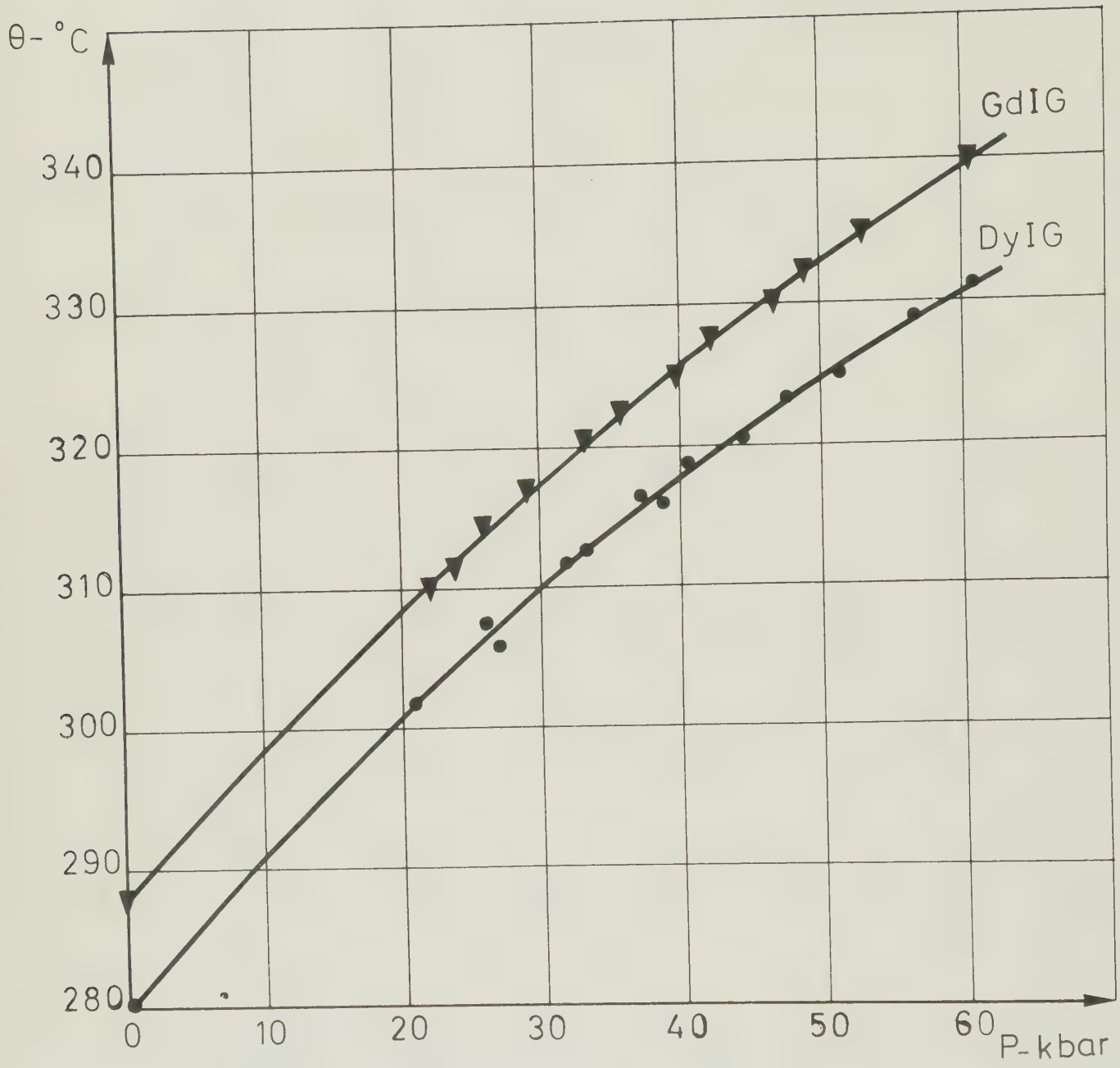



Figure 2

Température de Curie de GdIG et DyIG en fonction de la pression

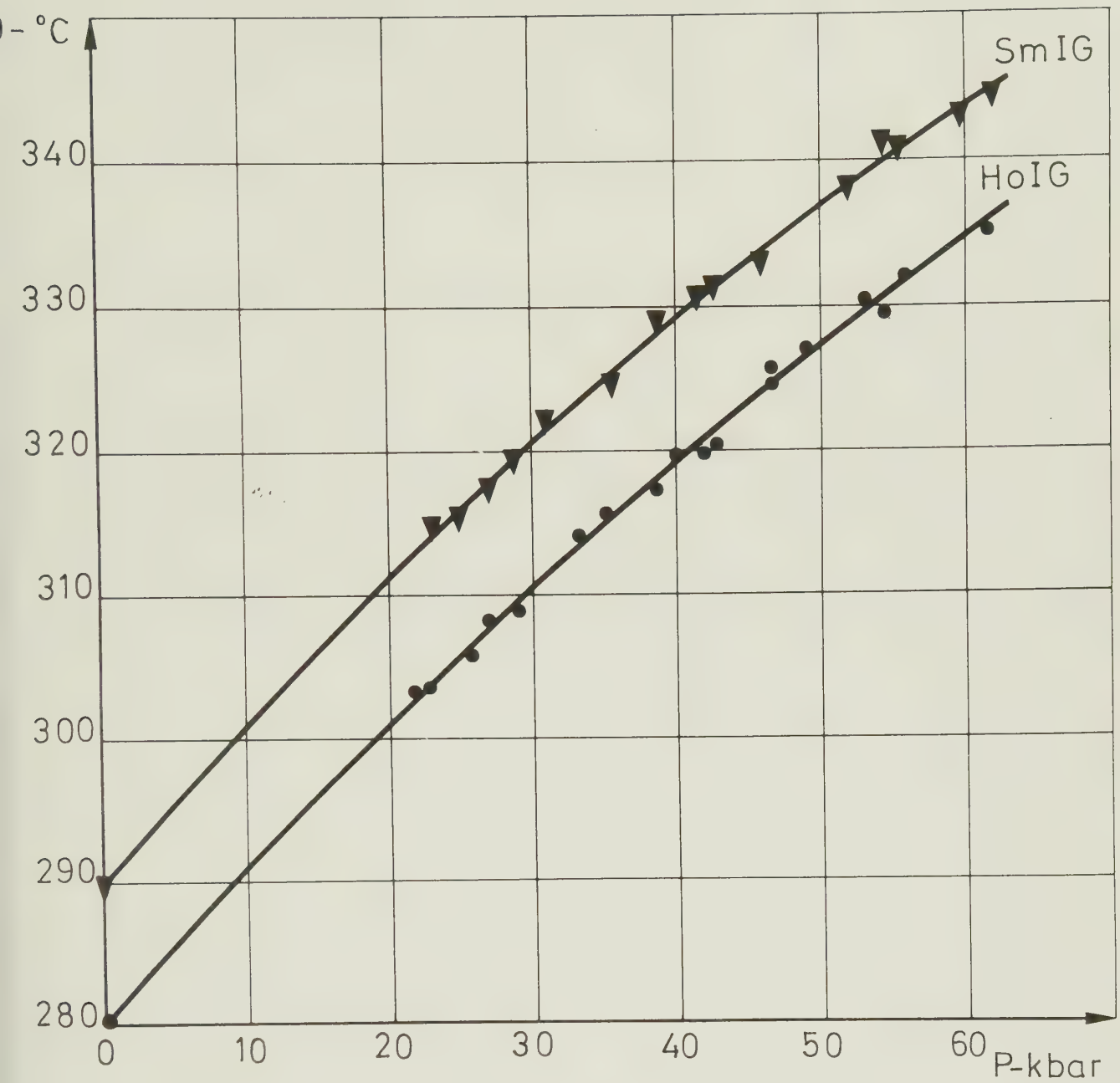



Figure 3

Température de Curie de SmIG et HoIG en fonction de la pression

successives). Généralement on n'observe pas d'hystérésis entre le chauffage et le refroidissement, et sur l'enregistreur XY les tracés de la perméabilité de l'échantillon en fonction de la température, $\mu(T)$, sont confondus à température croissante et décroissante. Les points de Curie indiqués sur les figures correspondent à la moyenne des valeurs obtenues pendant les différents chauffages et refroidissements à une pression donnée. Au cours de chaque essai, on mesure la température de Curie à cinq ou six pressions différentes réparties régulièrement entre 20 et 60 kbar. Les différents essais donnent des courbes $\Theta(P)$ parallèles entre elles, les écarts entre ces différentes courbes pouvant être de 5 à 10 deg. Ils peuvent provenir, d'une part du thermocouple, différent à chaque essai, et pour lequel on n'effectue pas d'étalonnage, ceci pouvant entraîner, d'après le fournisseur, une erreur de $\mp$ 2,2 deg., et d'autre part du positionnement du thermocouple dans la cellule qui n'est pas rigoureusement identique d'un essai à l'autre. La température lue par le thermocouple dépend beaucoup de sa position dans la cellule et tout particulièrement de sa longueur dans la zone chaude de la cellule. En effet la gaine en acier entourant le thermocouple introduit des pertes thermiques par conduction qui peuvent abaisser la température lue par le thermocouple. Cette erreur est d'autant plus grande que la longueur du thermocouple dans la zone chaude est plus courte; or avec la technique de montage que nous utilisons, nous ne pouvons pas contrôler cette longueur qui peut varier d'un facteur deux d'un essai à l'autre. Toutefois la gamme de température dans laquelle nous travaillons étant faible (inférieure à 50 deg.) ceci ne modifie pas la forme de la courbe et ne fait qu'introduire une erreur systèmatique dans la température. Les courbes $\Theta$ (P) obtenues dans les différents essais ont donc été déplacées parallèlement à l'axe des températures de façon

à ce que la température de Curie $\Theta_o$ à P = O corresponde à celle mesurée à pression atmosphérique. Pour les divers grenats étudiés, elle fut mesurée à pression atmosphérique dans un four en utilisant également la méthode du transformateur; ainsi déterminées, elles sont légèrement supérieures à celles obtenues par disparition de l'aimantation spontanée (5).

On voit sur les figures 1, 2, et 3 ainsi que dans le tableau 1 que, pour tous les grenats étudiés, la température de Curie augmente avec la pression, la pente à l'origine étant comprise entre 1, 11 et 1,25 deg. $kbar^{-1}$, mais la variation n'est pas linéaire avec la pression contrairement à ce qu'on pouvait observer sur un faible domaine de pression. La pente diminue de 40% entre O et 60 kbar. Nous avons vérifié que la courbure de $\Theta$ (P) n'est pas due à des phénomènes irréversibles : décomposition, oxydation ou autres. Pour ce faire, ne pouvant dans un belt effectuer des mesures à pression décroissante nous avons vérifié que la température de Curie mesurée à pression atmosphèrique après décompression était identique à celle mesurée avant compression. D'autre part, dans deux essais successifs nous avons utilisé le même tore et les résultats obtenus dans les deux cas ont été identiques.

TABLEAU 1

| | $\Theta_o$ | $b = \frac{d\Theta}{dP}$ à P = O | c | $\frac{d\Theta}{dP}$ à P=60 | $\frac{d\Theta}{dP}$ à P=O Bloch (6) |
|---|---|---|---|---|---|
| YIG | 277 | 1,25 ± 0,12 | $-0,53.10^{-2}$ | 0,62 | 1,25±0,05 |
| SmIG | 290 | 1,16 ± 0,11 | $-0,44.10^{-2}$ | 0,63 | |
| GdIG | 288 | 1,11 ± 0,11 | $-0,42.10^{-2}$ | 0,60 | 1,28±0,05 |
| DyIG | 280 | 1,15 ± 0,11 | $-0,52.10^{-2}$ | 0,53 | 1,15±0,05 |
| HoIG | 280 | 1,12 ± 0,11 | $-0,35.10^{-2}$ | 0,70 | |

b et c sont les paramètres de l'équation $\Theta = \Theta_o + bP + cP^2$.

Les températures sont exprimées en °C et les pressions en kbar.

Sur les figures 1, 2 et 3 les courbes en trait plein ont pour équation

1) $\Theta = \Theta_o + bP + cP^2$

Les valeurs des coefficients b et c ont été déterminées au calculateur par la méthode des moindres carrés à partir des points expérimentaux obtenus entre 20 et 60 kbar en milieu fluide.

Dans le cas du grenat d'yttrium on voit que les points obtenus en utilisant le plomb comme milieu transmetteur de pression, marqués par des triangles sur la figure 1 sont en très bon accord avec la courbe. Plus précisément si on calcule à nouveau, par la méthode des moindres carrés la courbe $\Theta = \Theta'_o + b'P + c'P^2$, en tenant compte à la fois des mesures faites en utilisant comme milieu transmetteur de pression le fluide ou le plomb, on obtient : $\Theta'_o = 277,2\ ^oC$ $b' = 1,23$ deg. kbar$^{-1}$ $c' = -0,50.10^{-2}$ deg. kbar$^{-2}$. Ces valeurs sont à comparer à celles portées dans le tableau 1 :

$\Theta_o = 277\ ^oC$ $b = 1,25$ deg.kbar$^{-1}$ $c = -0,53.10^{-2}$ deg.kbar$^{-2}$.

On voit que les écarts entre $\Theta'_o$ et $\Theta_o$, b' et b, c' et c sont nettement inférieurs aux erreurs expérimentales. Ceci justifie l'extrapolation vers les basses pressions effectuées pour les autres grenats pour lesquels on n'a pas réalisé de mesures sauf entre 20 et 60 kbar.

Sur le tableau 1 figure également les données antérieures (6) qui existent pour trois des grenats étudiés. Nos pentes à l'origine sont en bon accord avec les valeurs obtenues jusqu'à 6 kbar mais nous avons en plus mis en évidence une variation non linéaire qui ne pouvait pas être décelée sur le faible intervalle de pression précédemment exploré.

On pourrait a priori se demander si la courbure observée est un phénomène intrinsèque ou bien si elle est liée à la forme de la courbe V (P). En effet, physiquement le paramètre significatif est le volume et non pas

la pression. Nous allons examiner ce point dans le paragraphe suivant.

B) Variation du point de Curie en fonction du volume.

Nous allons relier la variation du point de Curie aux variations de volume en considérant qu'elles sont dues à la fois aux variations de pression et de température. Puis nous regarderons si à haute pression d Log $\Theta$ /d Log V est sensiblement égal à -IO /3 comme cela a été observé à basse pression pour différents composés.

1) Variation de la température de Curie de YIG avec le volume.

Seule la compressibilité initiale du grenat d'yttrim étant connue (7) nous avons donc pour ce grenat évalué le volume à haute pression et à la température de Curie. Pour les autres grenats, aucune mesure n'a été faite, donc dans ce paragraphe nous ne considèrerons que YIG.

Pour évaluer le volume à haute pression nous avons utilisé la théorie des déformations finies de Murnaghan (8) développée par Anderson (9). Selon Murnaghan le volume est donné par la relation :

2) $$\text{Log}\,\frac{V_o}{V} = \frac{1}{B'_o}\,\text{Log}\left[B'_o\left(\frac{P}{B_o}\right)+1\right]$$

où $B_o = 1/Ko$ est le module de compressibilité isotherme à $P = O$.

$B'_o$ sa dérivée par rapport à la pression prise à $P = O$

$B'_o$ peut être assimilé à la dérivée du module de compressibilité adiabatique $B'^{ad}_o$ et évalué par la formule de Dugdale-McDonald (IO)

$$B'^{ad}_o = 2\,\gamma_G + 1$$

$\gamma_G$ est la constante de Grüneisen calculée à la température

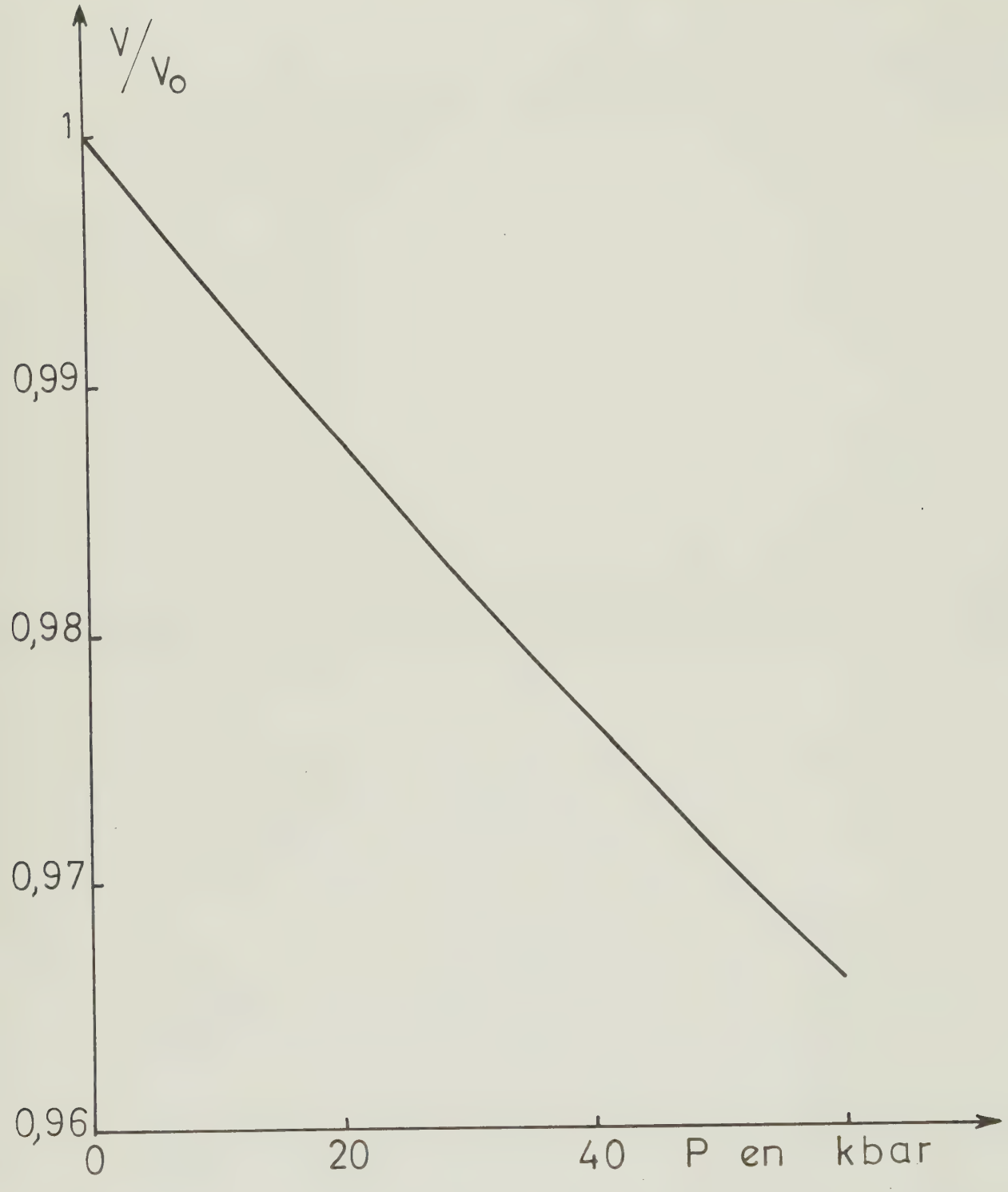



Figure 4

Volume de YIG en fonction de la pression à température ambiante.

ambiante à partir des relations $\gamma_G = \alpha B_o V/C_V$ et $C_V - C_p = \alpha^2 TVB_O$

$C_V$ et $C_p$ étant respectivement les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante.

En première approximation on peut identifier $B_o$ à $B_o^{ad}$. En utilisant pour $B_o^{ad}$, $C_p$ et $\alpha$ les données récentes suivantes :

$$B_o^{ad} = 1615 \text{ kbar (7)}$$

$$C_p = 101{,}8 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ degré}^{-1} \text{ (11)}$$

$$\alpha = 39{,}9.10^{-6} \text{ degré}^{-1} \text{ (12)}$$

On obtient :

$\gamma_G = 2{,}22$, $B_o'^{ad} = 5{,}44$ et $B_o = B_o^{ad} / (1 + \alpha \gamma_G T) = 1572$kbar.

En utilisant cette valeur de $B_o$ on trouve $\gamma_G = 2{,}16$ $B_o'^{ad} = 5{,}32$ et $B_o = 1574$ kbar. A partir de ces dernières valeurs, l'équation (2) fournit la relation entre P et V à température ambiante, qui est représentée sur la figure 4. En se basant sur les évaluations d'Anderson (9) pour quelques oxydes, on peut estimer que cette relation conduit à une erreur inférieure à $\pm$ 10% sur $B_o'^{ad}$, l'erreur introduite par l'assimilation de $B_o'^{ad}$ à $B_o'$ étant de l'ordre de 1%. Pour YIG, les approximations faites entraîneraient une incertitude de $\pm$ 0,05% sur la valeur de $V/V_o$ à 60 kbar.

Les calculs précédents permettent d'obtenir également la compressibilité K en fonction de la pression :

$$K = \frac{1}{B} = \frac{1}{B_o + B_o' P} \simeq \frac{1}{B_o} - \frac{B_o'}{B_o^2} P$$

Cette expression peut également s'écrire sous la forme

$$K = K_o + aP$$

les valeurs numériques des constantes $K_o$ et a étant

$$K_o = 0{,}635.10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$$

$$a = -2{,}15.10^{-6} \text{ kbar}^{-2}$$

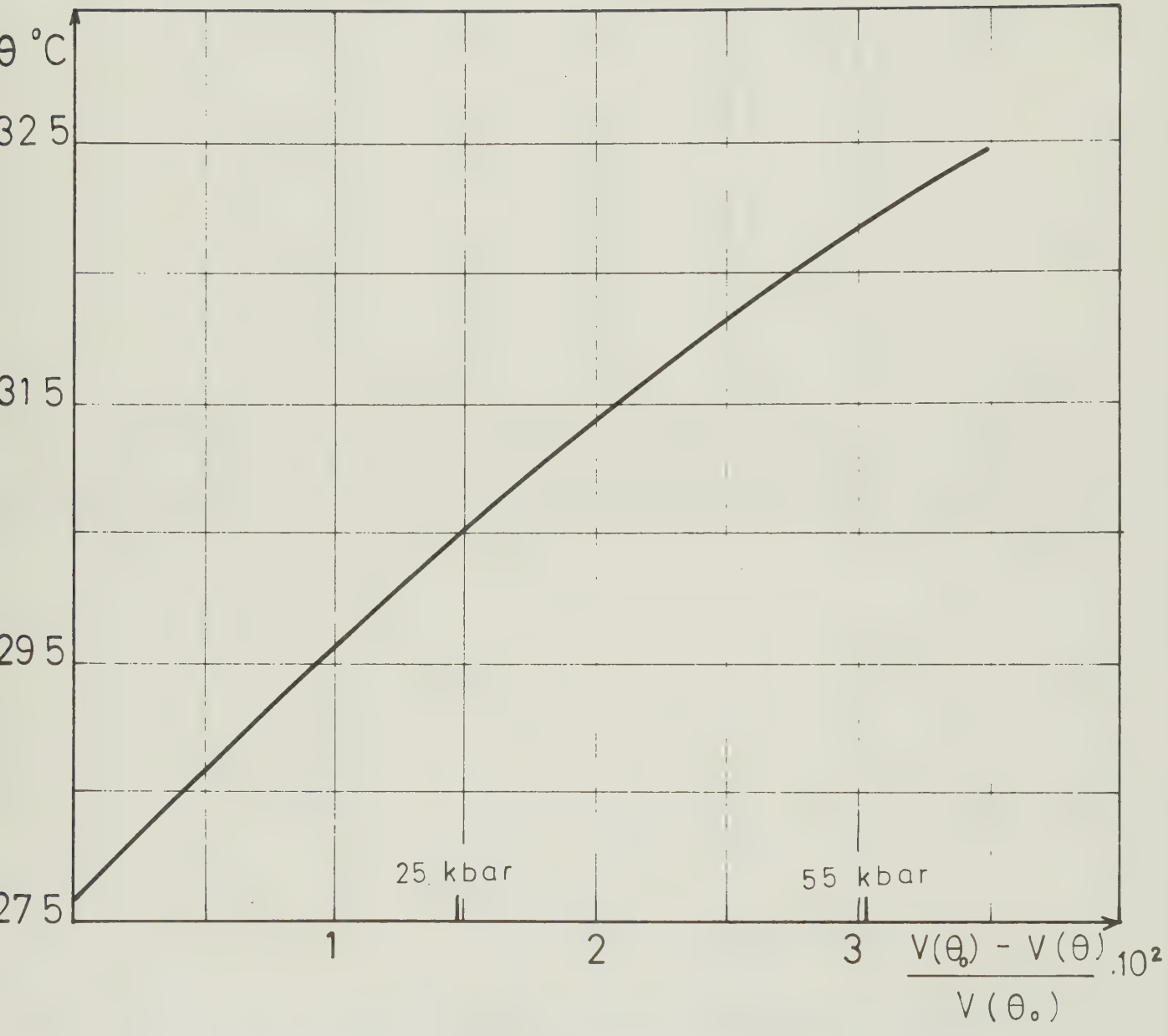



**Figure 5**

Température de Curie de YIG en fonction du taux de compression.

Pour évaluer le volume de YIG à la température de Curie on suppose que $\alpha$ est de la forme :

$$\alpha = \alpha_o + eP$$

$\alpha_o$ étant le coefficient de dilatation thermique à pression atmosphérique. Sur l'intervalle de température considéré $\alpha_o$ peut être supposé indépendant de la température et pris égal à sa valeur à 300 °K. Le coefficient e peut être déterminé à partir des relations thermodynamiques suivantes :

3) $$e = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{B^2}\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P$$

En considérant les valeurs de $(\partial B/\partial T)_P$ obtenues par Anderson (9) pour l'oxyde MgO et par Soga (I3) pour un grenat naturel on peut estimer que la valeur de $(\partial B/\partial T)_P$ est de l'ordre de -0,25 kbar deg. $^{-1}$, ce qui donne $e = -0,1.10^{-0}$ deg.$^{-1}$ kbar $^{-1}$. La figure 5 représente la température de Curie du grenat d'yttrium en fonction de $\frac{V(\theta_o) - V(\theta)}{V(\theta_o)}$

$V(\theta)$ étant le volume à la température de Curie $\theta$ et $V(\theta_o)$ le volume à la température de Curie $\theta_o$ à pression atmosphérique. On voit que la courbure, quoique légèrement moins importante que sur la courbe $\theta$ (P), persiste néanmoins.

2) <u>Comparaison avec la relation d Log$\theta$ / d LogV = -10/3</u>

La connaissance de la relation V ($\theta$) pour YIG permet d'apprécier dans quelle limite la relation observée par Bloch (I4) à pression modérée pour les composés d'oxydes d Log$\theta$ /dLogV = -10/3 est vérifiée pour ce grenat et si elle reste valable à haute pression. La figure 6 représente log$\theta$ en fonction de $\log\left[V(\theta)/V(\theta_o)\right]$ ainsi que la droite de pente -10/3. On constate qu'à pression modérée les deux

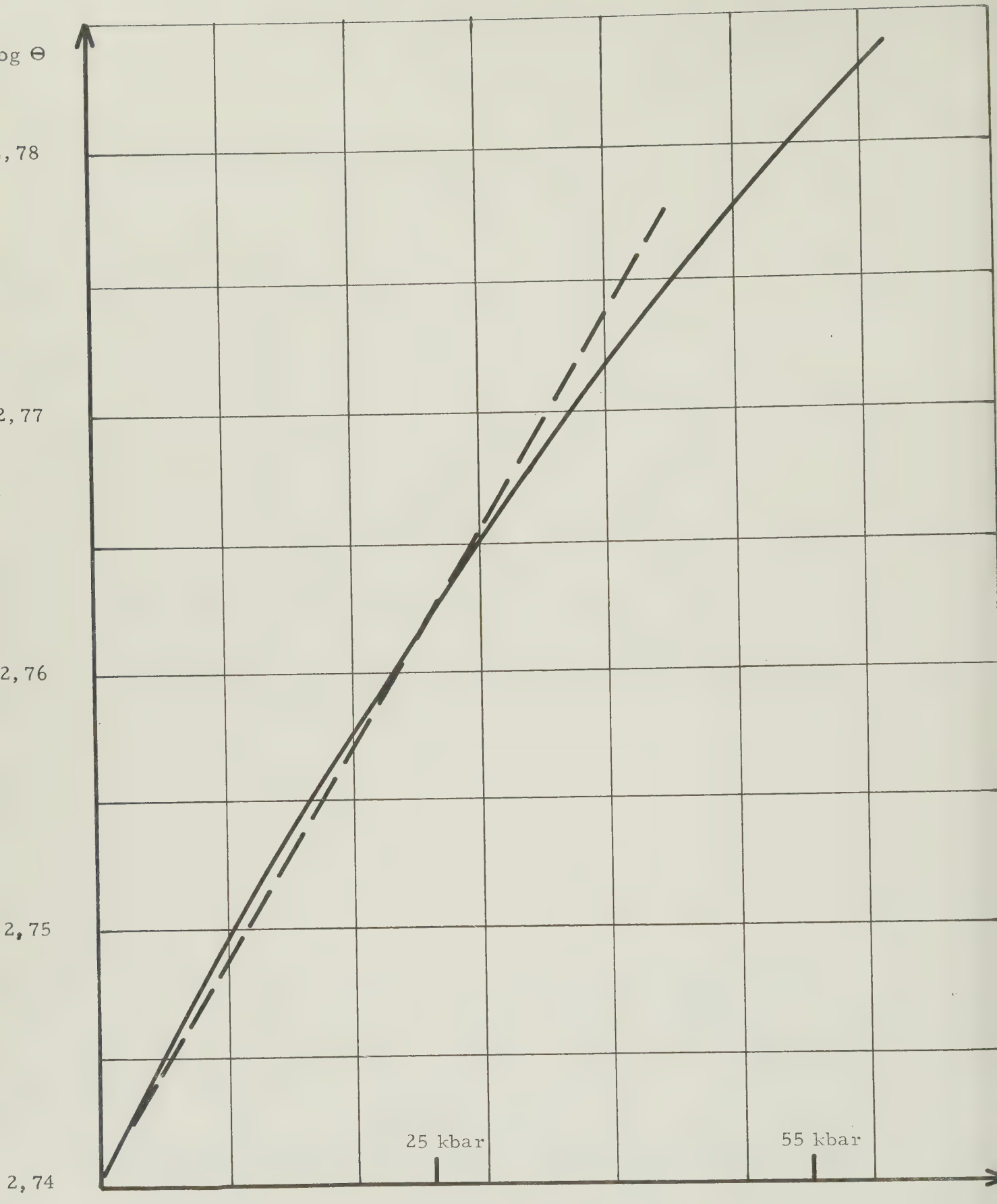



Figure 6

log Θ (Θ en °K) en fonction de $\log \frac{V(\Theta)}{V(\Theta_o)}$ pour YIG

——— présent travail

— — droite de pente -10/3

fonctions sont très voisines mais qu'elles s'écartent l'une de l'autre au-dessus de 30 kbar, la valeur expérimentale de d Log$\Theta$/d LogV passant de - 3,88 à l'origine à -2,01 à 60 kbar, c'est-à-dire qu'elle diminue de près de 50% en valeur absolue. Un calcul d'erreur effectué à partir des valeurs extrêmes suivantes pour les erreurs sur les divers coefficients (rel 34 ch IV) :

$$\frac{\Delta K_o}{K_o} = 5\% \quad \frac{\Delta \alpha_o}{\alpha_o} = 5\% \quad \frac{\Delta a}{a} = 20\% \quad \frac{\Delta e}{e} = 50\% \quad \frac{\Delta \Theta}{\Theta} = 1\% \quad \frac{\Delta P}{P} = 3\%$$

conduit à une indétermination sur d Log$\Theta$/d LogV qui est de I8% à l'origine et de 22% à 60 kbar, qui par conséquent ne saurait expliquer le comportement observé ci-dessus. Il apparaît donc que pour des variations importantes des distances interatomiques, les interactions de superéchange ne varient pas comme une puissance constante du volume.

Du fait de la grande similitude existant entre le grenat d'yttrium et les autres grenats de terre rare, on peut penser que les remarques faites ci-dessus en ce qui concerne le comportement du point de Curie de YIG avec le volume restent également valables pour les autres grenats. En particulier leur température de Curie ne doit ni varier linéairement avec le volume ni varier comme une puissance constante de ce dernier.

## II - DISCUSSION

Lorsque nous avons entrepris cette étude nous voulions voir si le comportement magnétique des ferrites de terres rares sous très haute pression pouvait se déduire des mesures faites à pression modérée. D'autre part, nous cherchions également à obtenir par la mesure du point de Curie des informations sur les coefficients de champ moléculaire sous pression permettant d'évaluer l'aimantation spontanée à très haute pression.

Dans un premier temps nous avons donc cherché à quelles formes de relation $\Theta$ (P) et $n_{ij}$ (P) conduisent les hypothèses utilisées à pression modérée, lorsqu'on augmente notablement le domaine de pression considéré. Pour établir les relations $\Theta$ (P) et $n_{ij}$ (P) il faut alors tenir compte de la variation de la compressibilité et du coefficient de dilatation thermique avec la pression. Comparant la relation $\Theta$ (P) ainsi calculée à celle obtenue expérimentalement nous avons constaté que l'accord satisfaisant à pression modérée était assez médiocre à très haute pression.

Suivant alors une autre démarche, nous sommes partis des résultats expérimentaux obtenus pour la variation du point de Curie sous pression et nous en avons déduit une expression pour la variation des coefficients de champ moléculaire avec la pression. A partir de cette nouvelle expression $n_{ij}$ (P) nous avons pu calculer l'aimantation spontanée sous pression pour le grenat d'yttrium et pour les grenats ayant trois sous-réseaux magnétiques ainsi que la variation du point de compensation sous pression pour ces derniers grenats. L'aimantation spontanée ainsi calculée est en assez bon accord avec les mesures qui ont été faites jusqu'à 4 kbar pour YIG, mais il n'en est pas de même pour les grenats à trois sous-réseaux.

Le point de Curie dépendant très peu des interactions entre les sous-réseaux fer et le troisième sous-réseau magnétique nous avons alors pensé que le désaccord observé entre les calculs et les mesures expérimentales pouvait provenir de l'hypothèse que nous avions faite d'une même variation des différents coefficients de champ moléculaire avec la pression. Utilisant alors les variations de la température de compensation avec la pression nous en avons déduit une loi de variation avec la pression des coefficients traduisant les interactions entre les ions fer et les ions terre rare qui est différente de celle utilisée pour les interactions entre les ions fer. Le calcul de l'aimantation spontanée effectué à partir de ces nouvelles hypothèses ne fournit pas, non plus, un bon accord avec les valeurs mesurées, ceci étant probablement dû à la mauvaise connaissance des coefficients de champ moléculaire dès la pression atmosphérique.

Nous venons de donner les grandes lignes de la discussion, nous allons maintenant reprendre chaque point et le développer.

A) <u>La théorie du champ moléculaire à haute pression pour deux sous-réseaux</u>.

Rappelons les relations obtenues par Bloch (6) dans le cadre de la théorie du champ moléculaire (voir Ch. IV § III), ainsi que les hypothèses dont elles découlent :

I°) le moment à saturation des divers ions magnétiques est indépendant de la pression.

2°) les coefficients de champ moléculaire ne dépendent que du volume

4) $$\frac{d\mathrm{Log}\, n_{ij}^{T}}{d\mathrm{Log}\, V} = \frac{1}{\alpha\, n_{ij}^{T}}\left(\frac{\partial n_{ij}^{T}}{\partial T}\right)_{P} = -\frac{1}{K n_{ij}^{T}}\left(\frac{\partial n_{ij}^{T}}{\partial P}\right)_{T}$$

5) $$\frac{d\mathrm{Log}\, n_{ij}^{\theta}}{d\mathrm{Log}\, V} = \frac{d\mathrm{Log}\, \Theta}{d\mathrm{Log}\, V} = \frac{-\frac{1}{K\,\Theta}\frac{d\Theta}{dP}}{1-\frac{\alpha}{K}\frac{d\Theta}{dP}}$$

Nous allons chercher à quelle forme de relations $\Theta$ (P) et $n_{ij}$ (P) les hypothèses ci-dessus conduisent dans le domaine de pression que nous avons étudié.

I) Calcul de la relation $\Theta$ (P) entre 0 et 60 kbar et comparaison avec nos résultats.

Dans les relations 4) et 5), sur l'intervalle 0-60 kbar, on doit tenir compte de la variation de la compressibilité K et du coefficient de dilation thermique $\alpha$ avec la pression. D'autre part à pression atmosphérique, $\gamma$ est considéré comme étant proportionnel à $\alpha$ (15); on peut donc supposer qu'il en sera de même sous pression. En première approximation on peut alors écrire;

$$K = K_o + aP$$

6) $$\alpha = \alpha_o + eP$$

$$\gamma = k\,(\alpha_o + eP) \qquad \text{avec } k = \frac{\gamma_o}{\alpha_o}$$

En utilisant la variation des coefficients de champ moléculaire avec la température $n_{ij}^{T} = n_{ij}^{o}\,(1 + \gamma T)$,

la relation 4) s'écrit au point de Curie

$$\frac{d\mathrm{Log}\, n_{ij}^{\Theta}}{d\mathrm{Log}\, V} = \frac{\gamma}{\alpha(1 + \gamma\Theta)}$$

En rapprochant cette relation de la relation 5) on obtient

$$\frac{\gamma}{\alpha(1+\gamma\Theta)} = \frac{-\frac{1}{K\Theta}\frac{d\Theta}{dP}}{1 - \frac{\alpha}{K}\frac{d\Theta}{dP}}$$

Soit en tenant compte des relations (6)

7) $$\frac{1}{\Theta}\frac{d\Theta}{dP} = -\frac{\gamma}{\alpha}K = -k\,(K_o + aP)$$

L'intégration de 7) donne

$$\frac{\Theta}{\Theta_o} = \exp\left(-kK_oP - \frac{ka}{2}P^2\right)$$

Soit, en développant l'exponentielle jusqu'au 2ème ordre en P :

8) $\quad \Theta = \Theta_o + \delta P + \zeta P^2$

avec

9) $$\begin{cases} \delta = -kK_o\Theta_o \\ \zeta = -\Theta_o\left(\frac{ka}{2} - k^2K_o^2\right) \end{cases}$$

Jusqu'à 60 kbar on peut négliger les termes en P de degré supérieur à 2, le terme en $P^3$ donnant à 60 kbar une contribution sur $\Theta$ inférieure à I degré.

Le modèle précédent conduit donc à une variation parabolique de la température de Curie en fonction de la pression jusqu'à 60 kbar en accord avec les résultats expérimentaux obtenus.

En remplaçant $K_o$ et a, par leur valeur trouvée au paragraphe I, et $k=\gamma_o/\alpha_o$ par sa valeur tirée des mesures de Aléonard (I5) dans la phase paramagnétique ($\gamma_o=-1,31.10^{-4}$ deg.$^{-1}$ et $\alpha_o = 33.10^{-6}$ deg.$^{-1}$ d'où $k=-3,97$) on obtient: $\delta = 1,38$ deg.kbar$^{-1}$ et $\zeta = -0,06.10^{-2}$ deg.kbar$^{-2}$ qui sont à comparer avec les valeurs expérimentales: $b = 1,25$ deg.kbar$^{-1}$ et $c = -0,53.10^{-2}$ deg.kbar$^{-2}$.

On voit que l'accord entre le calcul et l'expérience est satisfaisant en ce qui concerne la pente à l'origine mais que la courbure calculée est nettement plus faible que celle observée. Ce désaccord peut provenir des hypothèses faites ou de la mise en jeu à plus haute pression d'un mécanisme nouveau dans les interactions.

En effet, les moments magnétiques ont été supposés indépendants de la pression, des mesures d'aimantation spontanée sous pression jusqu'à 4 kbar ont montré que

cette hypothèse se justifie dans cette gamme de pression mais il n'est pas sûr que ceci reste valable à plus haute pression.

D'autre part nous avons également supposé la même variation de tous les coefficients de champ moléculaire en fonction de la pression. Cette hypothèse découle directement de celle faite à pression atmosphérique d'une même variation de tous les coefficients de champ moléculaire avec la température. Cette dernière hypothèse donne un bon accord entre la susceptibilité mesurée et calculée en phase paramagnétique, mais peut-être aurait-on pû obtenir un accord aussi satisfaisant avec des hypothèses différentes. Si on admet des variations différentes pour les divers coefficients de champ moléculaire la relation 5) ainsi que le développement que nous avons effectué ne sont plus valables.

Il est également possible que la courbure importante observée soit à rapprocher de la variation de la température de Curie à pression atmosphérique dans la série des grenats de terres rares avec le paramètre quand on passe d'une terre rare à l'autre. Lorsque, dans la série des grenats de terres rares, on passe du samarium au lutécium le paramètre de maille diminue ainsi que les distances entre les ions. Dans le modèle du superéchange ceci devrait donc augmenter les interactions d'échange et la température de Curie qui est une mesure de la force de ces interactions; or au contraire, on observe qu'elle diminue. Toutefois dans la force des interactions de superéchange interviennent non seulement les distances entre les ions mais également l'angle de la liaison Fe--O--Fe; la diminution de la température de Curie peut donc s'expliquer par la diminution de cét angle lorsqu'on passe de SmIG à LuIG. La diminution de l'angle Fe--O--Fe a en effet été mise en évidence dans quelques grenats de terres rares pour lesquels la position de

de l'oxygène dans la maille a été déterminée (I6). Il est possible qu'à haute pression un phénomène similaire explique l'augmentation du point de Curie moins rapide que prévue; en effet si à haute pression la diminution de volume ne se fait pas de façon rigoureusement homothétique il se peut qu'il y ait un léger déplacement des ions oxygène entraînant une diminution de l'angle Fe--O--Fe.

2) Calcul de la relation $n_{ij}(P)$ et de l'aimantation spontanée sous pression.

Dans le paragraphe précédent nous avons établi la relation qui donne la température de Curie en fonction de la pression, mais à partir de la relation 4) il est également possible d'obtenir la variation des coefficients de champ moléculaire avec la pression. En introduisant les coefficients $n_{ij}(P)$ ainsi obtenus dans les relations IV-25 on peut calculer l'aimantation spontanée sous pression ce que ne permet pas la relation 8).

On suppose qu'à pression constante P la loi de variation de tous les $n_{ij}$ avec la température à la même forme qu'à pression atmosphérique et en posant pour simplifier l'écriture $n_{ij}=n$, on a

$$n^{TP} = n^{oP}(1 + k\alpha T) = n^{oP}[1 + k(\alpha_o + eP)]$$

L'intégration de la relation 4) en tenant compte des relations 6) donne alors

$$\text{Log}\frac{n^{TP}}{n^{oo}} = -\frac{aP}{eT} - \left[\frac{K_o}{eT} - \frac{a(1 + k\alpha_o T)}{ke^2T^2}\right]\text{Log}\left[1 + \frac{keTP}{1 + k\alpha_o T}\right]$$

Pour P inférieur à 60 kbar et T inférieur à 1000°K, $keTP/(1+k\alpha_o T)$ est inférieur à 0,03 on peut donc développer le logarithme. Les coefficients de champ moléculaire en fonction de la température et de la pression se mettent alors sous la forme

$$10)\quad n^{TP} = n^{oo}(1 + k\alpha_o T)\exp\left\{-\frac{kK_oP}{1 + k\alpha_o T} + \frac{kP^2}{2(1 + k\tau_o T)}\left[\frac{keTK_o}{1 + k\alpha_o T} - a\right]\right\}$$

Cette relation fournit pour $\Theta$ (P) une relation tout à fait semblable à 8) qui n'est en accord avec les résultats expérimentaux qu'à basse pression; on peut donc prévoir qu'il en serait de même pour l'aimantation spontanée que l'on pourrait calculer en utilisant la relation IO). Nous allons donc pour YIG calculer l'aimantation spontanée à IO kbar uniquement. Dans cette gamme de pression on peut développer l'exponentielle au premier ordre en P, les termes d'ordre supérieur étant négligeables. Jusqu'à IO kbar la relation 10) peut donc s'écrire :

$$n^{TP} = n^{oo} (1 + k\alpha_o T - kK_o P)$$

L'aimantation spontanée de YIG jusqu'à IO kbar est donnée par les relations IV-25 dans lesquelles on utilise les coefficients de champ moléculaire définis ci-dessus; ces relations deviennent alors

$$M_a^P = \nu_a M_o B_J \left\{ \frac{M_o}{RT} [1 + k\alpha_o T - kK_o P] \left( n_{aa}^{oo} M_a^P + n_{ad}^{oo} M_d^P \right) \right\}$$

11)

$$M_d^P = \nu_d M_o B_J \left\{ \frac{M_o}{RT} [1 + k\alpha_o T - kK_o P] \left( n_{ad}^{oo} M_a^P + n_{dd}^{oo} M_d^P \right) \right\}$$

Ces relations donnent pour P=O les expressions utilisées à pression atmosphérique. Connaissant l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau à pression atmosphérique il sera facile d'en déduire l'aimantation spontanée sous pression. Ayant déterminé à pression atmosphérique par la méthode graphique de Néel ou par une méthode d'essai les aimantations $M_a$ et $M_d$ des sous-réseaux à une température T, on cherchera à une pression P la température T' à laquelle les aimantations $M_a^P$ et $M_d^P$ seront égales aux aimantations $M_a$ et $M_d$ que l'on avait à pression nulle et à la température T; dans les relations 11) il faut donc poser $M_a^P = M_a$ et $M_d^P = M_d$. Pour réaliser ces égalités il faut que

les arguments des fonctions de Brillouin soient égaux c'est-à-dire

$$\frac{M_o}{RT}(1+k\alpha_o T)(n^{oo}_{aa}M_a+n^{oo}_{ad}M_d)=\frac{M_o}{RT'}(1+k\alpha_o T'-kK_o P)(n^{oo}_{aa}M_a+n^{oo}_{ad}M_d)$$

12)

$$\frac{M_o}{RT}(1+k\alpha_o T)(n^{oo}_{ad}M_a+n^{oo}_{dd}M_d)=\frac{M_o}{RT'}(1+k\alpha_o T'-kK_o P)(n^{oo}_{ad}M_a+n^{oo}_{dd}M_d)$$

Ces deux relations se réduisent à la relation suivante qui définit la température T'

13) $T' = (1 - kK_o P)T$

Sur la figure 7 nous avons tracé l'aimantation spontanée du grenat d'yttrium à P=O calculée par Anderson (17) et nous en avons déduit par la relation 13) l'aimantation spontanée à IO kbar. De cette courbe on peut déduire la variation relative de l'aimantation spontanée avec la pression à la température de 300°K. On obtient $M^{-1}(\partial M/\partial P)=+1,4.IO^{-3}kbar^{-1}$ ce qui est en accord avec les mesures effectuées par Bloch (18) qui trouve $M^{-1}(\partial M/\partial P) = O\mp0,93.IO^{-3}$ kbar $^{-1}$ et par Kaminov (19) qui obtient $M^{-1}(\partial M/\partial P)= +O,98.IO^{-3}$ kbar$^{-1}$.

En résumé dans ce qui précède, nous avons donc vu que les variations des coefficients de champ moléculaire avec la pression déduites de leurs variations avec la température et de l'hypothèse qu'ils ne dépendent que du volume donnent un ordre de grandeur correct pour $d\theta/dP$ et $dM/dP$ à basse pression, mais ne permettent pas d'obtenir ces valeurs à très haute pression. Nous allons maintenant suivre une autre démarche et déterminer la variation des coefficients de champ moléculaire avec la pression à partir de nos mesures de variation de point de Curie sous pression.

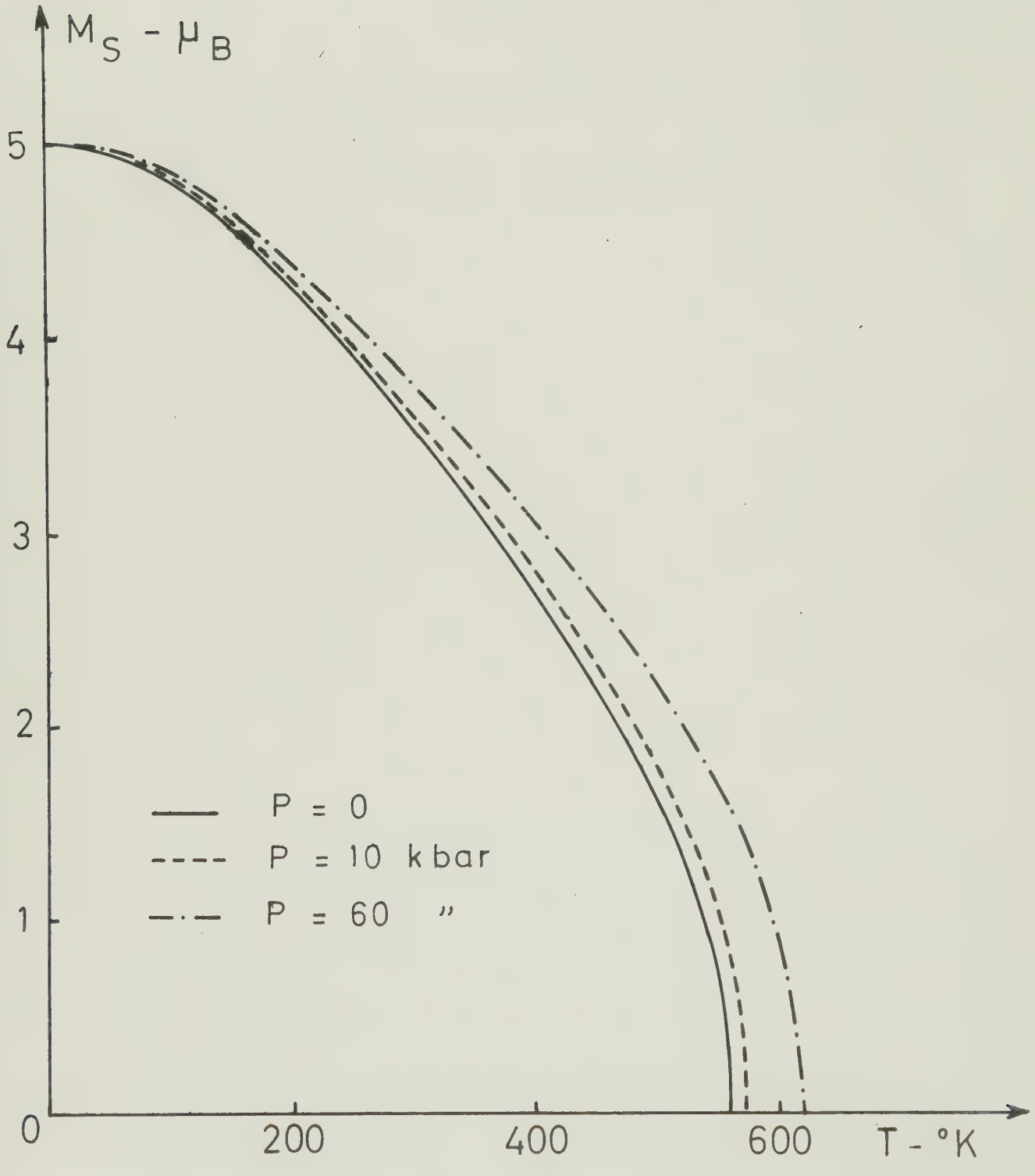



Figure 7

**Aimantation spontanée de YIG en fonction de la température à 0-10 et 60 kbar.**

B) Détermination de la relation $n_{ij}$ (P) à partir des mesures de point de Curie sous pression.

1) Calcul de l'aimantation spontanée jusqu'à 60 kbar dans les grenats à deux sous-réseaux magnétiques.

A pression atmosphérique pour obtenir un bon accord entre l'expression théorique donnant la susceptibilité en fonction de la température, et les résultats expérimentaux, il était nécessaire de supposer que les coefficients de champ moléculaire variaient avec la température. Les coefficients de champ moléculaire avaient alors été posés de la forme $n^T = n^o(1 + \gamma T)$, $\gamma$ étant déterminé par la comparaison des expressions théoriques et des résultats expérimentaux. Ici de la même façon nous supposerons que les coefficients de champ moléculaire dépendent non seulement de la température mais également de la pression et nous poserons

14) $n^{TP} = n^o (1 + \gamma T + fP + hP^2)$

puis nous déterminerons f et h pour obtenir la variation de la température de Curie observée sous pression.

Si dans la relation IV-33 donnant la température de Curie en fonction des coefficients de champ moléculaire on introduit la relation 14) on obtient

$$\theta = A (1 + \gamma\theta + fP + hP^2)$$

A étant donné par la relation IV-23

$$\theta = \frac{A}{1 - \gamma A} (1 + fP + hP^2) = \theta_o (1 + fP + hP^2)$$

Cette relation est à comparer à la relation 1) obtenue expérimentalement

$$\theta = \theta_o + bP + cP^2$$

La confrontation de ces deux relations détermine f et h.

15) $f = \frac{b}{\theta_o}$ et $h = \frac{c}{\theta_o}$

Ayant obtenu cette nouvelle expression 14) pour la variation des coefficients de champ moléculaire avec la température et la pression on peut calculer l'aimantation spontanée sous pression comme précédemment à partir

de l'aimantation à pression atmosphérique. A une pression P et une température T', on a la même aimantation qu'à pression atmosphérique et à la température T, T' étant définie par la relation 16)

16) $T' = ( 1 + fP + hP^2 ) T$

Pour YIG les valeurs numériques de f et h obtenues par les relations 15) sont $f = 2,3.10^{-3}$ kbar$^{-1}$ et $h = -0,96.10^{-5}$ kbar$^{-2}$. L'aimantation spontanée calculée à partir de ces valeurs est sensiblement la même que celle obtenue en utilisant la relation 13) et la variation relative d'aimantation est alors $M^{-1}(dM/dP) = + 1,3.10^{-3}$. Sur la figure 7 nous avons également tracé (en traits et points) l'aimantation spontanée calculée à 60 kbar. Actuellement, aucune mesure expérimentale n'a été faite permettant de vérifier la validité de ce calcul.

2) Cas des grenats à trois sous-réseaux magnétiques : calcul de l'aimantation et du point de compensation sous pression.

Pour calculer l'aimantation spontanée sous pression des grenats à trois sous-réseaux magnétiques nous supposons, comme cela a été fait à pression atmosphérique, que l'aimantation des sous-réseaux fer est la même que dans YIG. L'aimantation $M_c$ du sous-réseau c formé par les terres rares magnétiques est donnée à pression atmosphérique par la relation IV-27. L'aimantation $M_c^P$ de ce sous-réseau, à une pression P et à la température T' définie par 16) où $M_a^P = M_a$ et $M_d^P = M_d$ donc $M_{Fe}^P = M_{Fe}$, ($M_{Fe}$ étant l'aimantation résultante des sous-réseaux fer) s'écrit :

$$M_c^P = \nu_c M_{co} B_{J_c} \left\{ \frac{M_{co}}{R} \frac{1 + k\alpha_o T' + fP + hP^2}{T'} (n M_{Fe} + n_{cc} M_c^P) \right\}$$

En remplaçant T' par sa valeur on voit que $M_c^P = M_c$.

En résumé l'aimantation spontanée d'un grenat à trois sous-réseaux magnétiques à une pression P et à la température T', a la même valeur qu'à pression atmosphérique et à la température T donnée par la relation 16).

Sur la figure 8 nous avons tracé autour de 300°K les courbes d'aimantation spontanée de GdIG, TbIG et DyIG mesurées à pression atmosphérique par Pauthenet (20) et les courbes calculées à partir de celles-ci à 10 kbar. Ces ensembles de courbes permettent de calculer la variation d'aimantation à 300°K sous l'effet de la pression. Le tableau II résume les valeurs de dM/dP en uem.$g^{-1}$.$kbar^{-1}$ ainsi obtenues et celles déterminées à partir des courbes d'aimantation à pression atmosphérique mesurées par Anderson (21). Ces valeurs ainsi que celles obtenues pour YIG sont comparées aux valeurs expérimentales de Bloch (18) et Kaminov (19).

TABLEAU II

| | | YIG | GdIG | TbIG | DyIG |
|---|---|---|---|---|---|
| mesuré | Kaminov(19) | $+26.10^{-3}$, | | | |
| | Bloch (18) | $(0\pm25)10^{-3}$ | $(-30\pm6)10^{-3}$ | $(-92\pm15)10^{-3}$ | $(-48\pm15)10^{-3}$ |
| calculé à partir des courbes d'aimantation de : | Pauthenet (20) | $+34.10^{-3}$ | $-22.10^{-3}$ | $-30.10^{-3}$ | $-20.10^{-3}$ |
| | Anderson (21) | $+41.10^{-3}$ | $-35.10^{-3}$ | | |

On peut également regarder comment varient sous pression les deux températures particulières où l'aimantation s'annule : la température de Curie et la température de compensation. La variation de ces deux températures sous pression est donnée par la relation (16).

La température de Curie sous pression s'écrit donc :

$$\Theta = \Theta_o (1 + fP + hP^2)$$

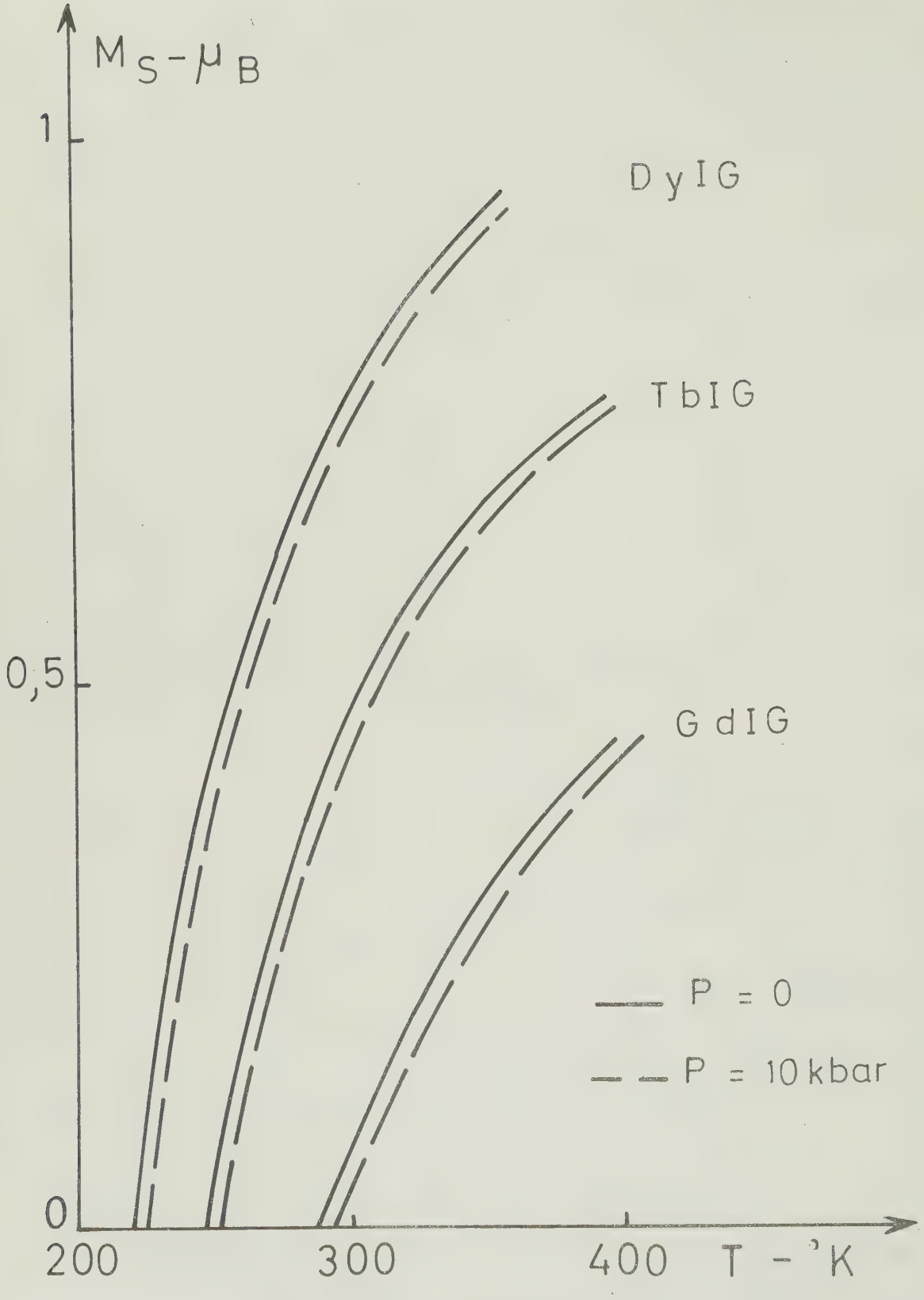



Figure 8

Aimantation spontanée de GdIG, TbIG et DyIG au-dessus de la température de compensation à 0 et 10 kbar.

Cette relation est celle qui a été utilisée dans le cas de YIG pour définir f et h. On voit que l'on obtient, pour les autres grenats de terre rare une relation de la même forme qui prédit pour tous une variation sous pression sensiblement égale, aussi bien en ce qui concerne la pente à l'origine que la courbure. Ceci est en accord avec l'expérience, comme le montre le tableau I.

La température de compensation sous pression s'écrit également sous la forme :

$$T_c = T_{co} (1 + fP + hP^2)$$

De cette relation, on peut tirer la variation de la température de compensation avec la pression $dT_c/dP$. Pour des pressions inférieures à 10 kbar, le terme en $P^2$ est négligeable, et $dT_c/dP$ se réduit à :

17) $$\frac{dT_c}{dP} = f\, T_{co}$$

Dans le tableau III, nous donnons les valeurs de $dT_c/dP$ calculées par cette formule, et nous les comparons aux valeurs mesurées par Bloch (22).

TABLEAU III

| | | GdIG | TbIG | DyIG | HoIG |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_c$ à P = 0 en °K | | 287,2 | 248,6 | 220,4 | 132,2 |
| $dT_c/dP$ à P = 0 en °/kbar | mesuré par Bloch (22) | 0,95 ± 0,07 | 0,76 ± 0,05 | 0,40 ± 0,1 | 0,38 ± 0,2 |
| | calculé par la relation 17) | 0,66 | 0,57 | 0,51 | 0,30 |

Les tableaux II et III montrent qu'aussi bien, en ce qui concerne la variation avec la pression de l'aimantation spontanée que celle des points de compensation, le calcul donne le sens et l'ordre de grandeur de ces variations, mais qu'il n'y a pas un très bon accord quantitatif.

Ceci peut provenir de l'hypothèse faite d'une même variation de tous les coefficients de champ moléculaire avec la pression. Nous utilisons , comme point de départ, des expériences faites à la température de Curie; celles-ci fournissent la variation avec la pression des coefficients de champ moléculaire des sous-réseaux fer, mais ne donnent aucune indication sur les interactions entre les sous-réseaux fer et le sous-réseau des terres rares. En effet, à la température de Curie, ces dernières interactions sont très faibles et donc négligeables ce qui explique qu'à pression atmosphérique elle soit sensiblement la même pour tous les grenats de terre rare, et que sa variation observée sous pression soit à peu près la même pour tous. Or, à 300°K, et à plus forte raison à la température de compensation, où sont faites les comparaisons avec l'expérience, les interactions fer-terre rare ne sont plus négligeables. Nous allons donc utiliser une donnée supplémentaire, la variation de la température de compensation avec la pression, pour calculer la variation des coefficients de champ moléculaire fer-terre rare avec la pression, et examiner ce que l'on obtient pour l'aimantation spontanée à 300°K et 10 kbar.

Nous considérons que la variation des coefficients de champ moléculaire $n_{aa}$, $n_{dd}$ et $n_{ad}$ avec la pression, est toujours donnée par la relation 14), dans laquelle nous négligeons le terme en $P^2$, car nous n'allons nous préoccuper que du comportement à basse pression.

$$n_{ij} = n^{o}_{ij} (1 + \gamma T + fP) \quad \text{pour } ij = aa, dd \text{ et } ad$$

A une pression P et une température T' l'aimantation spontanée des sous-réseaux fer est donc, comme précédemment, celle du grenat d'yttrium à la pression atmosphérique et à la température T telle que $T' = (1 + fP)T$.

Nous supposons maintenant que la loi de variation avec la pression des coefficients n et $n_{cc}$ définis plus haut est la suivante :

18) $$n = n^{o} (1 + \gamma T + f'P)$$

f' étant déterminé à partir de la variation de la température

de compensation sous pression.

En utilisant les aimantations calculées par Pauthenet (20) et la variation de la température de compensation mesurée par Bloch (22), on obtient pour GdIG $f' = 3,2.10^{-3}$ $kbar^{-1}$ et on calcule alors à 300°K $dM/dP = -50.10^{-3}$ $uem.g^{-1}$. De la même manière pour TbIG on peut calculer $f' = 3,8.10^{-3} kbar^{-1}$ et $dM/dP = -41.10^{-3}$ $uem.g^{-1}$. On constate, dans les deux cas, une augmentation de dM/dP par rapport au calcul précédent, donnant un accord moins bon pour GdIG, meilleur pour TbIG. Malheureusement on ne peut pas accorder une grande valeur aux grandeurs ainsi trouvées car elles dépendent beaucoup des coefficients de champ moléculaire utilisés. Nous avons utilisé les coefficients de champ moléculaire n et $n_{cc}$ déterminés par Pauthenet qui ne donnent pas à cette température un très bon accord avec l'expérience. En particulier pour TbIG, l'aimantation spontanée calculée à 300°K est de $0,72\mu_B$ tandis que la valeur mesurée est de $0,47\mu_B$. Si on recalcule les coefficients de champ moléculaire n et $n_{cc}$ pour avoir à pression atmosphérique un bon accord entre les aimantations calculées et mesurées, à 300°K et à la température de compensation, et que l'on recommence le calcul précédent avec ces nouveaux coefficients, on obtient $f' = 10^{-2} kbar^{-1}$ et $dM/dP = -118.10^{-3}$ $eum.g^{-1}$. Les difficultés que nous rencontrons ici proviennent du fait déjà signalé au chapitre précédent, à savoir la mauvaise connaissance des coefficients de champ moléculaire à pression atmosphérique.

En résumé nos mesures ont montré que le modèle du champ moléculaire qui permet d'interpréter de façon à peu près satisfaisante la variation des points de Curie des grenats de terres rares à pression modérée, est incapable de rendre compte quantativement de l'évolution de ces points à très haute pression. En particulier il n'explique pas la courbure observée dans les courbes $\Theta(P)$. Cette insuffisance est certainement liée au fait bien connu, que le modèle du champ moléculaire s'applique mal autour du point de Curie.

D'autre part dans le cas des grenats à deux sous-réseaux magnétiques, les résultats obtenus sur la variation des points de Curie ont permis de calculer l'aimantation spontanée sous pression jusqu'à 60 kbar. Il est malheureusement impossible à l'heure actuelle de comparer les valeurs obtenues à des données expérimentales, excepté dans le cas de YIG jusqu'à 4 kbar pour lequel on observe un accord à peu près satisfaisant.

En ce qui concerne les ferrites à trois sous-réseaux magnétiques des mesures de point de compensation à très haute pression associées à nos mesures de point de Curie et à une meilleure détermination des coefficients de champ moléculaire à pression atmosphérique devraient permettre d'estimer la variation d'aimantation spontanée sous très haute pression pour ces grenats, dont la mesure présente des difficultés expérimentales considérables, à cause, en particulier, de l'existence des contraintes anisotropes dans l'échantillon.

Rappelons toutefois que seule une théorie tenant compte des fluctuations au voisinage du point de Curie serait réellement adaptée à l'interprétation de données comme les nôtres. A notre connaissance les théories de ce type n'ont pas atteint un degré de développement suffisant pour qu'un tel essai d'interprétation soit possible.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V


1) Patrick L., Phys. Rev. 93, 384 (1954)

2) Léger J.M., Loriers-Susse C., Phys. Lett. 37A;2, 145 (1971)

3) Léger J.M. , Loriers-Susse C., Vodar B, Phys. Rev. 6, 11, 4250 (1972)

4) Kennedy G.C., Newton R.C., Solids under pressure p 176, Paul and Warschauer, Mc Graw-Hill book Co (1963)

5) Villers G. Communication privée.

6) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., C.R. série B 262, 404 (1966)

7) Clark A.E., Strakna R.E., J. Appl. Phys. 32, 1172 (1961)

8) Murnaghan F.D., Proc. Nat. Acad. Sci. 30, 244 (1944).

9) Anderson O.L., J. Phys. Chem. Solids 27, 547 (1966)

10) Dugdale J.S., Mc-Donald D.K.C., Phys. Rev. 89, 4, 832 (1953)

11) Devyatkova E.D., Tikhonov V.V., Sov. Phys. Solid State 9, 3, 604, (1967).

12) Geller S., Gilleo M.A., J. Phys. Chem . Solids 3, 30 (1957)

13) Soga N. , J. Geophys. Research 72, 16, 4227 (1967)

14) Bloch D., J. Phys. Chem. Solids 27, 881 (1966)

15) Aléonard R., J. Phys. Chem. Solids 15, 167, (1960)

16) Euler F. , Bruce J.A., Acta Cryst. 19, 971 (1965)

17) Anderson E.E., Phys. Rev. 134, 6A, A1581 (1964)

18) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., J. Appl. Phys. 37, 3, 1401, (1966)

19) Kaminov I.P., Jones R.V., Phys. Rev. 123, 4, 1122 (1961)

20) Pauthenet R., Ann. de Phys. (Paris) 3, 424 (1958)

21) Anderson E.E., Thèse Maryland, USA (1964)

22) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., J. Appl. Phys. 38, 3, 1029, (1967).

# CHAPITRE VI

## GRENATS D'YTTRIUM SUBSTITUES AU SCANDIUM :

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

De nombreuses études ont été faites sur les grenats substitués concernant aussi bien leurs propriétés magnétiques que les ions pouvant entrer dans les différents sites cristallographiques. L'intérêt de ces recherches étaient de deux ordres, d'une part une meilleure compréhension du ferrimagnétisme dans ces composés et dans les grenats purs, d'autre part l'obtention de produits ayant des propriétés magnétiques intéressantes du point de vue pratique (par exemple une perméabilité initiale nettement plus grande que celle du grenat pur). Par contre un domaine est resté pratiquement inexploré, celui de l'étude de ces composés sous pression, la seule étude réalisée étant une mesure de point de Curie(1) sous pression hydrostatique, jusqu'à 8 kbar, sur $Gd_3 Fe_4Al O_{12}$ et $Y_{1,5} Gd_{1,5} Fe_{4,5}Al_{0,5} O_{12}$. Toutefois ces mesures sont difficilement interprètables car la substitution s'effectue simultanément dans deux ou trois sites cristallographiques. Nous avons pensé qu'une étude de variation de point de Curie sous pression jusqu'à 60 kbar de grenats substitués dans lesquels la distribution des ions dans les différents sites cristallographiques est bien connue apporterait des éléments supplémentaires à la connaissance des interactions existant dans les grenats substitués. Nous avons donc effectué des

mesures de point de Curie sur des grenats d'yttrium substitués au scandium. Dans le présent chapitre nous exposerons les résultats obtenus sur ces composés. Nous commencerons par développer les raisons qui nous amenèrent à choisir le scandium comme ion substituant, puis nous exposerons brièvement quelques unes des théories qui ont été élaborées à pression ordinaire pour expliquer les propriétés magnétiques des grenats substitués; enfin nous donnerons les résultats obtenus sous pression et nous les discuterons.

## I. CHOIX DE L'ION SUBSTITUANT.

De nombreux ions peuvent entrer dans les trois sites cristallographiques de la structure grenat a, d et c. Ces ions ne se placent pas indifféremment dans l'un ou l'autre site mais marquent une préférence pour un ou deux sites et d'autre part la possibilité qu'ils ont de se placer dans ce site ainsi que la quantité maximale pouvant y pénétrer, sont également liées à la nature des ions occupant les autres sites. Geller (2-3) a passé en revue les ions pouvant entrer dans les sites a,d et c de la structure grenat en indiquant leur préférence pour chaque site et la quantité maximale pour chacun. De ce tableau nous avons extrait les ions pouvant se substituer partiellement ou totalement aux ions $Ln^{3+}$ ou $Fe^{3+}$ dans les grenats de formule $Ln_3 Fe_5O_{12}$ où Ln représente l'ion yttrium ou un ion terre rare. Lorsque ces ions sont remplacés par des ions de valence 2 ou 4 il faut effectuer une substitution par des ions de valence 4 ou 2 dans un autre site afin de conserver la neutralité électrique du composé. Le tableau 1 présente les ions qui peuvent être substitués dans $Ln_3Fe_5O_{12}$ dans les sites c, a et d avec leur valence et indique si la substitution peut être totale ou seulement partielle.

Tableau 1

| s | Valence | sites c | a | d |
|---|---|---|---|---|
| | 3+ | | oo | <u>oo</u> |
| | 2+ | oo | | |
| | 2+ | o | oo | o |
| | 3+ | | o | |
| | 3+ | | oo | oo |
| | 3+ | | o | <u>o</u> |
| | 4+ | | oo | |
| | 3+ | | o | |
| | 2+ | | o | |
| | 2+ | o | oo | |

| Ions | Valence | sites c | a | d |
|---|---|---|---|---|
| Sb | 5+ | | o | |
| Sc | 3+ | | o | |
| Si | 4+ | | | oo |
| Sn | 4+ | | <u>o</u> | o |
| Sr | 2+ | o | | |
| Ru | 4+ | | o | |
| Ti | 4+ | | <u>o</u> | o |
| V | 5+ | | | o |
| Zr | 4+ | | oo | |

Ions pouvant se substituer à Ln ou Fe dans $Ln_3Fe_5O_{12}$,
o substitution partielle, oo substitution totale,
<u>o</u> , <u>oo</u> préférence pour ce site lorsque la substitution peut avoir lieu dans plusieurs sites.

---

Pour notre étude nous ne voulions effectuer de substitution que dans un seul site cristallographique afin de ne modifier qu'un paramètre et de pouvoir relier plus directement les variations de propriétés magnétiques à la substitution, ceci nous imposait de choisir un ion substituant trivalent. Les ions substituants possibles étaient donc $Al^{3+}$, $Cr^{3+}$, $Ga^{3+}$, $In^{3+}$ et $Sc^{3+}$; d'après la remarque précédente $Al^{3+}$ et $Ga^{3+}$ sont à éliminer car ils peuvent se placer aussi bien en site a qu'en site d. Il restait donc à choisir entre $Cr^{3+}$, $In^{3+}$ et $Sc^{3+}$ dont les limites de substitution exprimées en atome par molécule sont d'environ 0,3 pour $Cr^{3+}$, 0,65 pour $In^{3+}$ et 1,5 pour $Sc^{3+}$(4-5). Nous avons donc choisi le scandium qui permet d'effectuer des substitutions plus importantes et donc d'observer des effets plus grands.

Nous avons effectué les substitutions dans le grenat d'yttrium, car l'yttrium n'étant pas magnétique, trois coefficients de champ moléculaire suffisent pour rendre compte des propriètés magnétiques de ce composé, ce qui rend l'interprétation des résultats plus aisée. Nous avons donc étudié les composés de formule $Y_3(Fe_{2-x}Sc_x)Fe_3O_{12}$ dans laquelle x= 0,35; 0,70 et 0,90. En se rappelant que le scandium ne se place qu'en site a, nous écrirons dans la suite de ce travail les formules sous la forme légèrement simplifiée suivante : $Y_3\ Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$, et nous appellerons A le composé pour lequel x = 0,35, B celui pour lequel x = 0,70 et C celui pour lequel x = 0,90.

## II. AIMANTATION A SATURATION ET TEMPERATURE DE CURIE DES GRENATS SUBSTITUES A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

La substitution des ions fer en site a ou d par des ions non magnétiques joue à la fois sur l'aimantation à saturation à O°K et sur la température de Curie, c'est-à-dire qu'elle agit à la fois sur le nombre de moments magnétiques dans le composé et sur la force des interactions entre les ions. La substitution des ions fer par des ions non magnétiques diminue toujours la température de Curie, que la substitution ait lieu en site a ou en site d, car elle diminue la force des interactions entre ces deux sous-réseaux. Par contre pour les faibles substitutions l'aimantation à saturation à O°K augmente lorsque la substitution a lieu en site a, et diminue lorsque cette dernière a lieu en site d, ceci s'expliquant par le fait que l'aimantation à saturation est égale à l'aimantation du sous-réseau d diminuée de l'aimantation du sous réseau a. Plusieurs auteurs ont élaboré des théories pour rendre compte des propriétés magnétiques des grenats substitués et calculer l'aimantation à saturation ainsi que la température de Curie en fonction de la substitution. Nous allons en rappeler brièvement quelques unes après avoir défini les notations employées dans ce chapitre.
On considère un grenat d'yttrium dans lequel x ions fer en site a et y ions fer site d ont été respectivement remplacés par des ions non magnétiques M et M'. La formule d'un tel composé s'écrit donc $Y_3 (Fe_{2-x} M_x) \left[ Fe_{3-y} M'_y \right] O_{12}$. On définit également la proportion relative d'ions non magnétiques en site a et d par $k_a = x/2$ et $k_d = y/3$.

### A. Théorie statistique de Gilleo.

#### 1) Premier modèle (6).

Le modèle repose sur l'hypothèse suivante : un ion fer qui n'est lié qu'avec des ions non magnétiques ne s'oriente plus parallèlement à l'ensemble des ions situés dans le même sous-réseau. Il a une orientation quelconque et ne contribue plus à l'aimantation à O°K.

L'aimantation à 0°K, des sous-réseaux a et d est alors donnée en $\mu_B$ par :

1) $M_a = 5\left[2-x-(2-x)\left(\frac{y}{3}\right)^6\right]$

2) $M_d = 5\left[3-y-(3-y)\left(\frac{x}{2}\right)^4\right]$

En ce qui concerne le point de Curie, Gilleo admet qu'il est proportionnel au nombre d'interaction Fe (a) —— O —— Fe (d) par ion magnétique. Dans le grenat d'yttrium non substitué il y a 24 interactions pour 5 ions magnétiques, dans un grenat substitué le nombre d'interactions par ion magnétique est n (x y). Par un calcul statistique on obtient l'expression suivante pour n (x y ) :

$$n\,(xy) = \frac{\frac{(3-y)}{3}\cdot 4\cdot\frac{(2-x)}{2}\cdot 3 + \frac{(2-x)}{2}\cdot 6\cdot\frac{(3-y)}{3}\cdot 2}{5-x-y}$$

Soit $\Theta$ (00) la température de Curie du grenat non substitué, celle du grenat substitué $\Theta$ (x y) sera donc donnée par :

$$\Theta(x\,y) = n\,(x\,y)\cdot\frac{5}{24}\cdot\Theta(00)$$

Soit

3) $$\Theta(x\,y) = \frac{24-12\,x-8\,y-4\,x\,y}{5-x-y}\cdot\frac{5}{24}\cdot\Theta(00)$$

Donc dans ce modèle tout se passe comme si la substitution transformait en centres paramagnétiques les ions fer qui ne sont liés qu'à des ions non magnétiques, le nombre des interactions étant diminué mais leur force restant inchangée .

2) Deuxième modèle (7).

L'hypothèse de base est semblable à celle du modèle précédent, à savoir que les ions fer liés à un trop grand nombre d'ions non magnétiques deviennent des centres paramagnétiques et ne contribuent plus à l'aimantation

à 0°K. Toutefois on considère ici que la désorientation de l'ion fer se produit non seulement lorsqu'il n'est lié qu'à des ions non magnétiques mais dès qu'il est lié avec un seul ion magnétique. Les formules 1), 2) et 3 ) deviennent alors :

4) $M_a = 10\ (1-k_a)\ (1-6k_d^5 + 5\ k_d^6)$

5) $M_d = 15\ (1-k_d)\ (1-4\ k_a^3 + 3\ k_a^4\ )$

6) $$\Theta(k_a k_d) = \frac{24(1-k_d)\,(1-4k_a^3+3k_a^4)\,(1-k_a)\,(1-6k_d^5+5k_d^6)}{3(1-k_d)\,(1-4k_a^3+3k_a^4) + 2(1-k_a)\,(1-6k_d^5+5k_d^6)} \cdot \frac{5}{24} \cdot \Theta(00)$$

Les figures 1 et 2 permettent de comparer les valeurs de l'aimantation à 0°K et de la température de Curie calculées dans les deux modèles aux résultats expérimentaux, dans le cas d'une substitution dans le site a.

Sur la figure 1 on voit que pour des substitutions égales ou inférieures à 0,4 atome par molécule les deux modèles donnent des résultats semblables et en bon accord avec l'expérience. Pour des substitutions plus importantes les résultats expérimentaux se situent entre les valeurs calculées avec les deux modèles. Le deuxième modèle prévoit un maximum de $M_s$ pour x de l'ordre de 0,55, ce maximum étant observé expérimentalement vers x = 0,7 en champ nul et x = 0,8 en champ fort. Toutefois au moins jusqu'à x = 0,8 les valeurs expérimentales de $M_s$ obtenues en champ fort sont plus proches des valeurs calculées avec le premier modèle qu'avec le second, nous reviendrons un peu plus tard sur l'explication de ce fait.

Sur la figure 2 on voit que l'accord entre les températures de Curie calculées avec le second modèle et celles mesurées expérimentalement est assez bon, bien que ces dernières températures soient légèrement plus faibles que celles calculées.

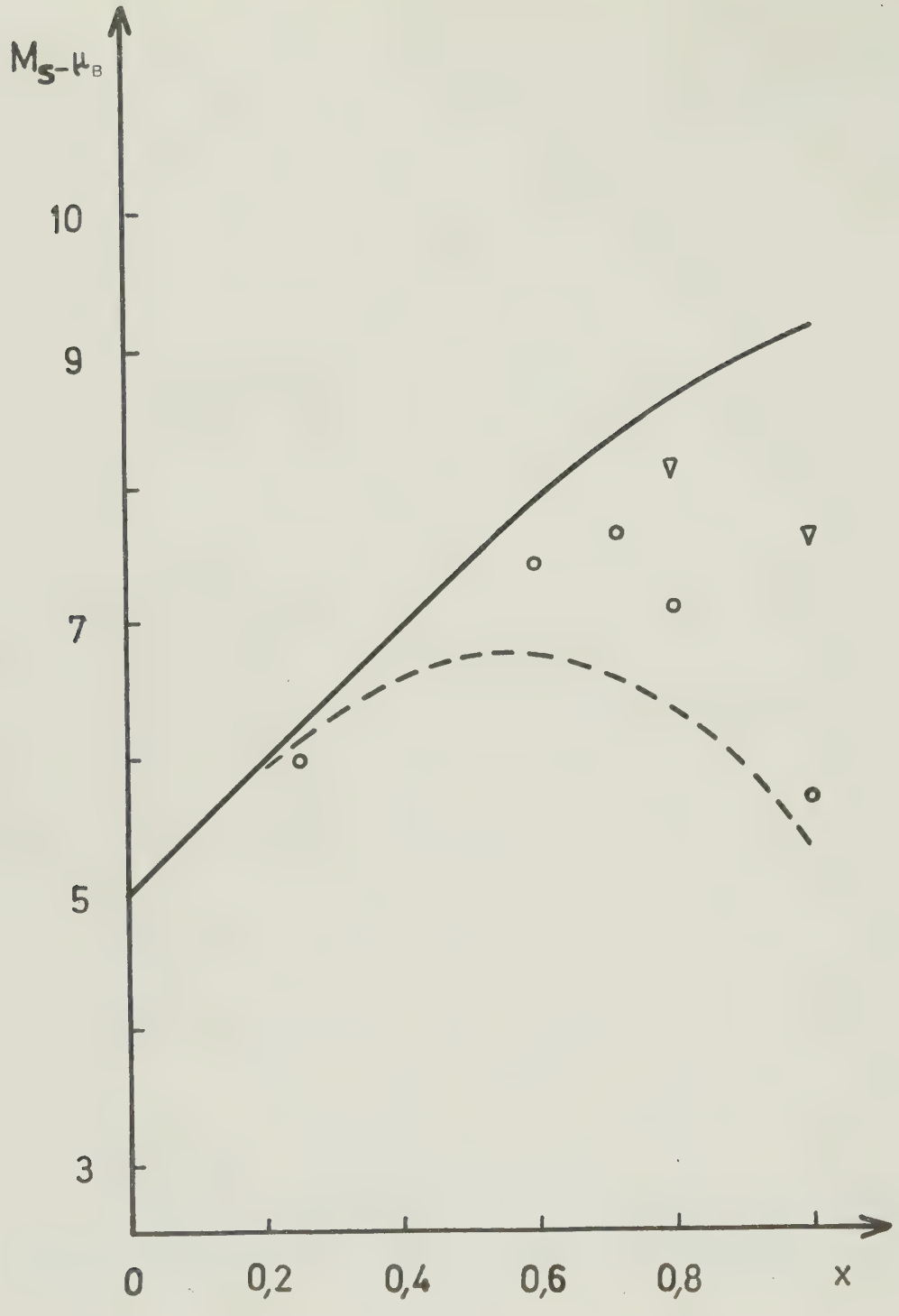



Figure 1: Aimantation à O°K en fonction de la concentration en ions substituants

——— premier modèle de Gilleo (réf.6)

– – – second modèle de Gilléo (réf.7)

o points expérimentaux en champ faible (Geller 8)

▽ points expérimentaux en champ fort (Geller 8)

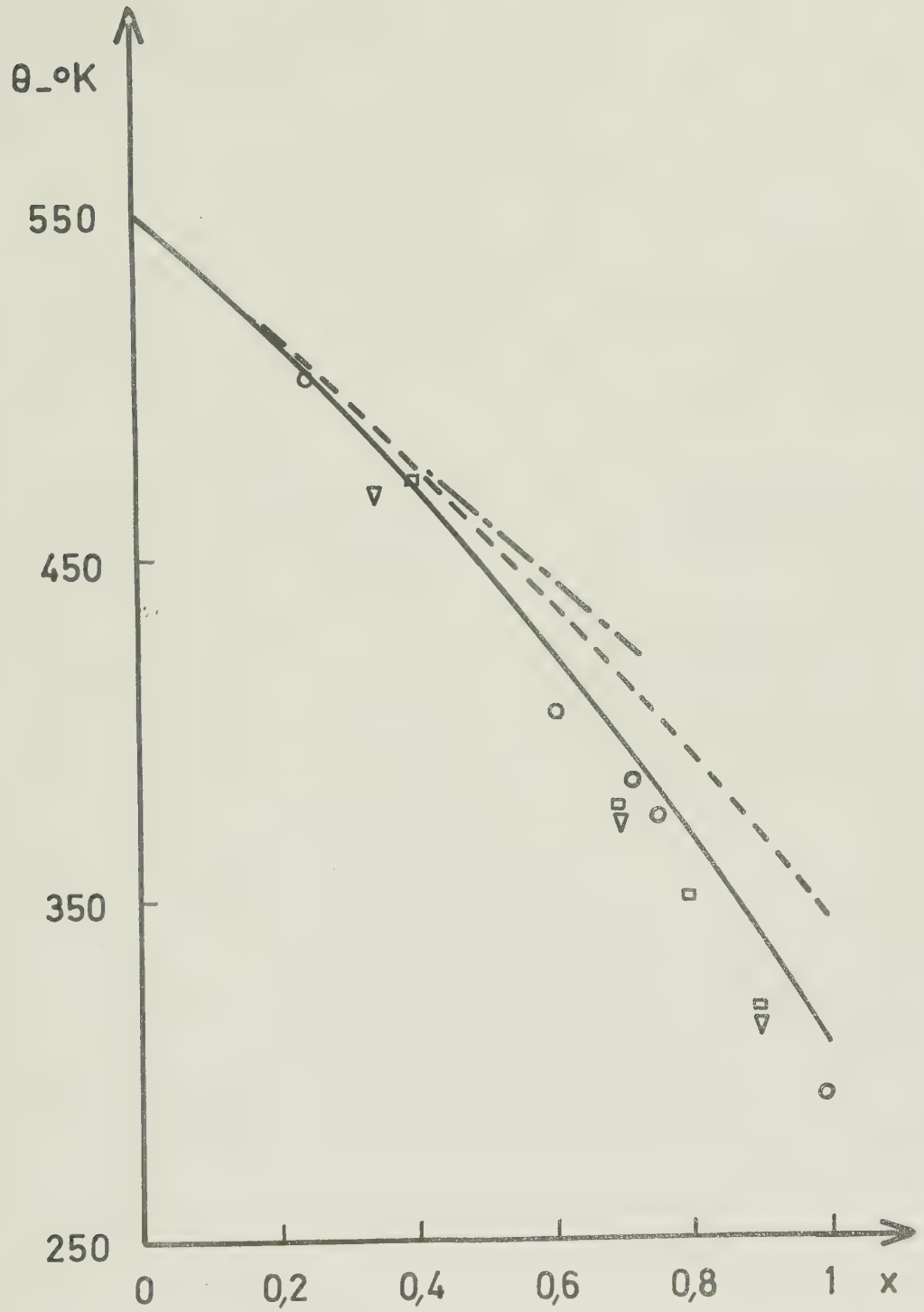



Figure 2 : Température de Curie en fonction de la concentration en ions substituants

— — — calculée par les coefficients de champ moléculaire de Dionne (réf. 10)

— — — — calculée par le premier modèle de Gilleo (réf. 6)

——— calculée par le second modèle de Gilleo (réf. 7)

Points expérimentaux

o Geller (réf. 8) ▫ Cunningham (réf. 5) ▽ Présent travail

Si nous nous appuyons sur cet accord pour considérer ce modèle comme une bonne approximation, nous pouvons étendre le raisonnement de Gilleo pour voir quelle sera l'influence de la pression sur la température de Curie. Pour calculer la température de Curie, Gilleo a supposé que la substitution ne modifie pas la force des interactions mais change uniquement leur nombre. Nous pouvons de la même façon supposer que l'effet de la pression sur chaque interaction active sera la même dans le grenat substitué que dans le grenat non substitué. Avec cette hypothèse, on obtient pour $d\theta/dP$ une expression de même forme que la relation (6) :

$$\frac{d\Theta}{dP}(k_a k_d) = \frac{24(1-k_d)(1-4k_a^3+3k_a^4)(1-k_a)(1-6k_d^5+5k_d^6)}{3(1-k_d)(1-4k_a^3+3k_a^4)+2(1-k_a)(1-6k_d^5+5k_d^6)} \cdot \frac{5}{24} \cdot \frac{d\Theta}{dP}$$

ce qui peut encore s'écrire :

7) $$\frac{d\Theta}{dP}(k_a k_d) = \frac{\Theta(k_a k_d)}{\Theta(00)} \cdot \frac{d\Theta}{dP}(00)$$

Ces deux modèles, et plus particulièrement le deuxième, permettent dans une première approximation d'obtenir l'ordre de grandeur de l'aimantation à saturation et de la température de Curie mais ils ne représentent certainement pas très bien ce qui se passe physiquement. En effet, en ce qui concerne l'aimantation à O°K on voit, en se rappelant le mécanisme du superéchange qui oriente les ions fer, que le décompte des ions ne contribuant pas à l'aimantation à O°K n'est pas correct , ni dans le premier modèle, ni dans le second. Dans le premier modèle, on sous-estime ce nombre d'ions, dans le second au contraire il est surestimé. En effet, si un ion fer, en site d par exemple, est lié par l'intermédiaire d'un oxygène à un seul ion magnétique situé en site a, ce dernier ayant l'orientation de son moment bien déterminée par l'interaction avec d'autres ions fer, alors l'orientation du premier ion fer en site a sera bien déterminée. Donc, les ions qui ne participent pas à l'aimantation à O°K sont les ions qui ne sont liés qu'avec des ions non

magnétiques ou liés avec un seul ion magnétique, ce dernier n'interagissant qu'avec d'autres ions non magnétiques. Ceci explique que les résultats expérimentaux concernant l'aimantation à O°K se situent entre les valeurs prévues par les deux modèles.

D'autre part, en ce qui concerne la température de Curie, il n'a été considéré que les interactions entre les sous-réseaux a et d, or si on regarde au chapitre IV la formule 23 donnant la température de Curie on voit qu'interviennent également, dans l'expression de cette température, les interactions à l'intérieur de chaque sous-réseau, a et d. L'effet de la substitution sur ces interactions et sur les interactions a-d est certainement différent, car les interactions a-a et d-d ne procèdent pas d'un mécanisme de superéchange aussi simple que celui des interactions a-d et d'autre part la réduction du nombre des liaisons actives n'est pas la même selon les liaisons considérées.

Nous venons de voir le modèle statistique de Gilleo, qui permet de prévoir assez correctement la température de Curie en fonction de la concentration en ions magnétiques mais ne semble pas s'appuyer sur un mécanisme physique correct. Nous allons maintenant examiner la théorie de Geller qui essaie d'expliquer : le comportement des moments magnétiques lors de la substitution; l'allure des courbes de l'aimantation à O°K et de la température de Curie en fonction de la concentration. Toutefois cette théorie ne donne qu' une explication qualitative et ne permet pas de prévoir l'ordre de grandeur de ces quantités.

B.- Théorie de Geller. (8-9)

Pour expliquer le comportement des grenats substitués Geller considère à la fois les interactions a-d et les interactions existant à l'intérieur de chaque sous-réseau.

Le grenat d'yttrium est à O°K un ferrimagnétique idéal c'est-à-dire que tous les moments du sous-réseau a sont parallèles entre eux et antiparallèles à tous les moments du sous-

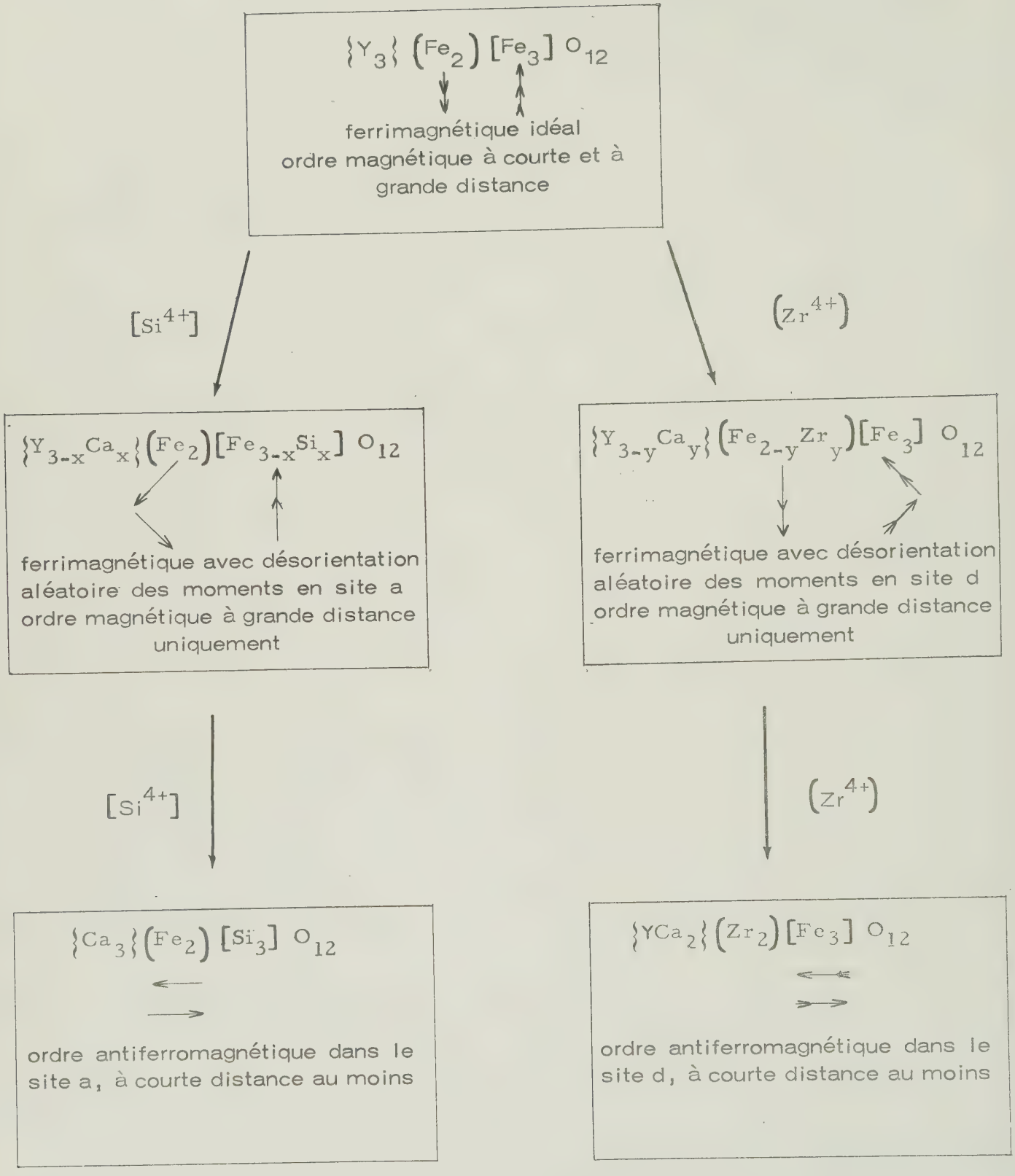



Tableau II: Résumé de la théorie de Geller

réseau d. Cet ordre est créé par la forte interaction antiferromagnétique existant entre les sous-réseaux a et d, et ceci malgré les interactions antiferromagnétiques existant à l'intérieur de chaque sous-réseau a et d. Geller suppose que lorsqu'un ion fer en site a est remplacé par un ion non magnétique seul le moment effectif des ions fer en site d est réduit. Par moment effectif, il entend la composante moyenne du moment qui est antiparallèle aux moments des ions du sous-réseau dans lequel on effectue la substitution. La diminution du moment effectif provient d'un désalignement alléatoire des moments des ions fer en site d, dû à l'existence des interactions antiferromagnétiques d-d ainsi qu'à l'affaiblissement des interactions a-d provoqué par les liaisons avec des ions non-magnétiques en site a. Inversement lorsque la substitution a lieu en site d, il y a désalignement des moments en site a. Que la substitution ait lieu en site a ou d les interactions a-d sont toujours réduites, elles restent toutefois prépondérantes jusqu'à des substitutions $x=0,7$ ou $y=1,97$. Ceci peut se voir sur les courbes représentant le moment effectif en fonction du nombre d'ions non magnétiques. Sur ces courbes, on observe deux régions bien distinctes l'une pour $x < 0,7$ ou $y < 1,97$ où le moment effectif diminue lentement, les interactions a-d étant prépondérantes, l'autre pour les concentrations supérieures où le moment effectif diminue nettement plus vite, les intéractions d-d et a-a respectivement, étant alors prépondérantes. La figure 3 donne le moment effectif en site d en fonction du nombre d'ions substitués en site a, on voit nettement les deux régions $x < 0,7$ et $x > 0,7$. Pour $x=0,7$ ou $y=1,97$, il y a donc une transition d'un état où les interactions interréseaux dominent à un état où les interactions intraréseaux dominent. Cette prépondérance des interactions intraréseaux entraine, dans le cas de substitution totale dans l'un des sous-réseaux, l'existence dans l'autre sous-réseau, d'un ordre antiferromagnétique au moins à courte distance. Le tableau II résume la théorie de Geller que nous venons de rappeler brièvement.

On doit noter que si le changement de comportement pour $x=0,7$ ou $y=1,97$ est bien marqué sur le moment effectif, il n'entraine aucune discontinuité sur la courbe de la température de Curie en fonction du nombre d'ions substituants (voir

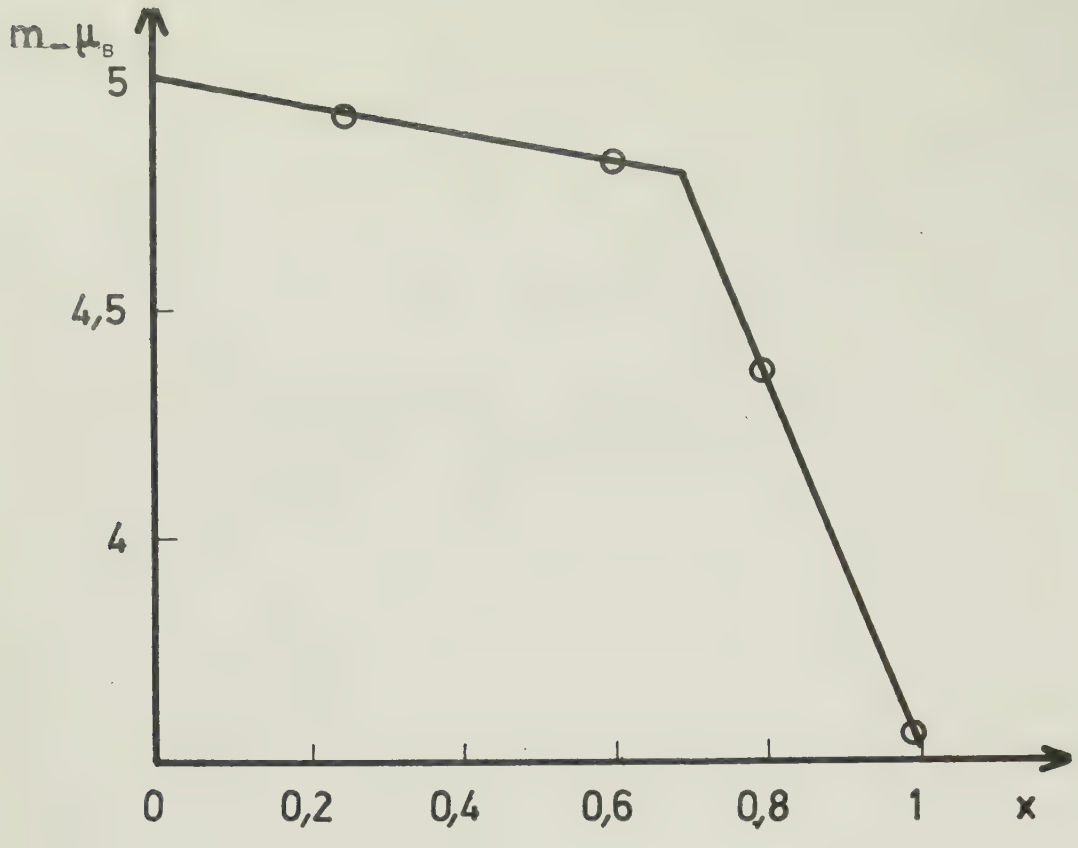



Figure 3: moment effectif $m = [M_s - M_{ao}(1-x)]/3$ en site d en fonction du nombre d'ions substituants en site a

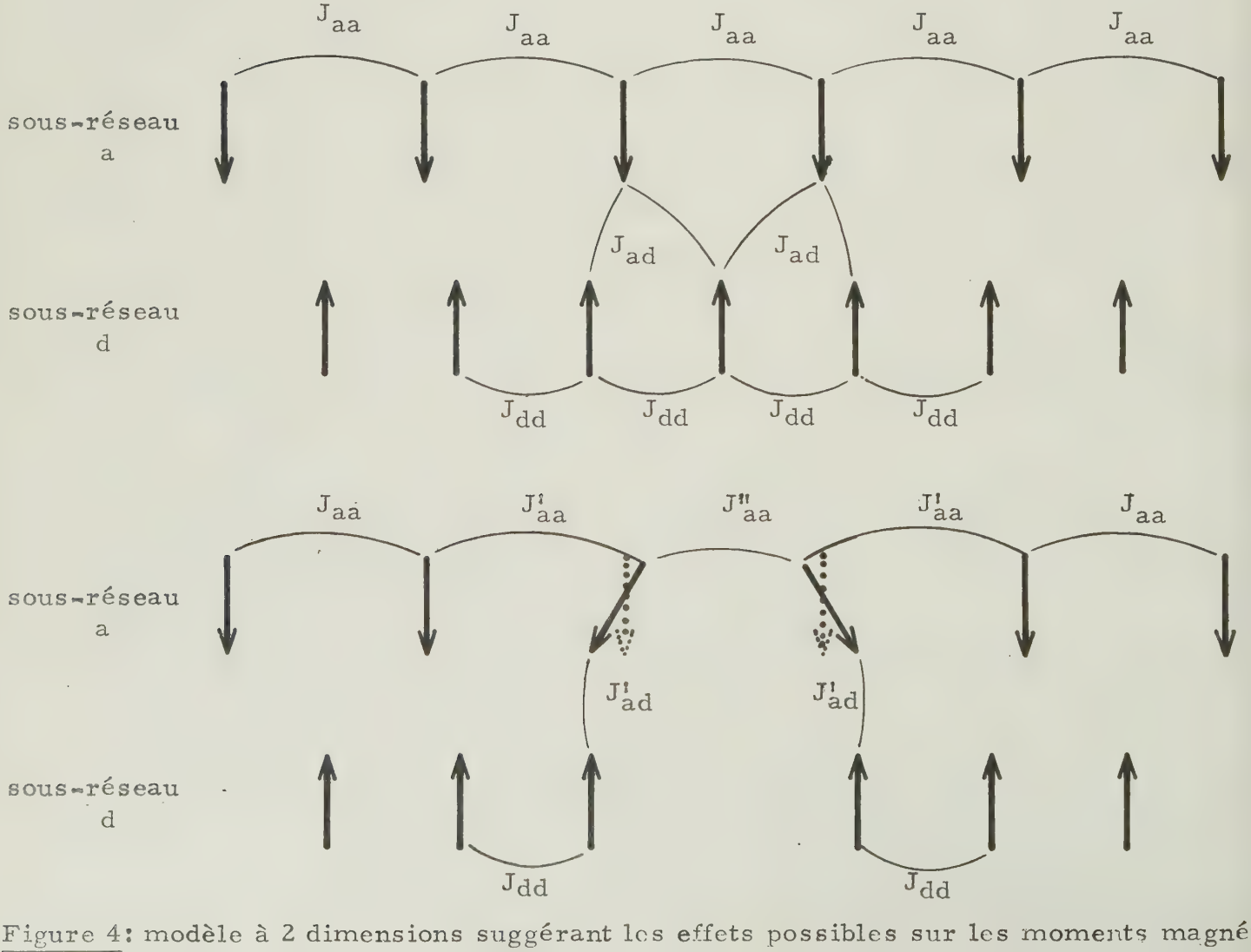



Figure 4: modèle à 2 dimensions suggérant les effets possibles sur les moments magnéti
[illegible] avec saisine d'une substitution en site d

figure 2). La température de Curie dépendant à la fois de la valeur de l'aimantation à 0°K et de la force des interactions, on peut se demander si l'effet de la pression sur cette température sera la même dans la région où domine les interactions a-d et dans celle où domine les interactions à l'intérieur d'un sous-réseau, c'est-à-dire si la courbe $d\theta/dP$ en fonction du nombre d'ions substituants présentera ou non une cassure pour x=0,7.

C.- Calcul des coefficients de champ moléculaire par Dionne.(10).

Partant des idées de Geller sur le désalignement des moments magnétiques lors de la substitution des ions fer par des ions non magnétiques Dionne les traduit quantitativement par une variation des coefficients de champ moléculaire avec la substitution. Il a examiné le cas de différents grenats d'yttrium substitués et il a donc utilisé comme point de départ les coefficients du champ moléculaire déterminés pour YIG par Anderson (11).

Les hypothèses de départ sont les suivantes : les coefficients de champ moléculaire étant directement reliés à la force des interactions, la substitution d'ions magnétiques par des ions non magnétiques ne peut que diminuer leur valeur. D'autre part, quand un ion magnétique est enlevé d'un sous-réseau, a par exemple, comme le schématise la figure 4, les plus proches voisins d subissent une diminution de leur interaction d'échange à cause du désalignement des moments. Les interactions d'échange locales $J_{dd}$ et $J_{ad}$ sont réduites à $J'_{dd}$, $J''_{dd}$ et $J'_{ad}$ ce qui diminue les valeurs moyennes $\langle J_{dd} \rangle$ et $\langle J_{ad} \rangle$ et par suite les coefficients de champ moléculaire $n_{dd}$ et $n_{ad}$ qui leur sont proportionnels. Par contre le coefficient de champ moléculaire $n_{aa}$ n'est pas modifié.

Partant de ces hypothèses et des coefficients de champ moléculaire de YIG, Dionne détermine au calculateur les coefficients de champ moléculaire qui rendent compte des courbes d'aimantation spontanée en fonction de la température mesurées pour différents grenats substitués. Il trouve un bon accord entre l'expérience et les valeurs calculées en utilisant des

aimantations à O°K et des coefficients de champ moléculaire définis par les relations suivantes :

8) $$M_{ao}(xy) = M_{ao}(0)(1 - \frac{x}{2})\left[1 - \left(\frac{y}{3}\right)^{5,4}\right]$$

9) $$M_{do}(xy) = M_{do}(0)\,(1 - \frac{y}{3})\left[1 - 0,1\frac{x}{2}\right]$$

10) $$n_{ad}(xy) = n_{ad}(0)\,(\,1 - 0,125x - 0,127y)$$

11) $$n_{aa}(xy) = n_{aa}(0)\,(\,1 - 0,42y)$$

12) $$n_{dd}(xy) = n_{dd}(0)\,(\,1 - 0,43x)$$

ces formules n'étant valables que pour $x \leq 0,7$ et $y \leq 1,3$.

A partir de ces relations, on peut calculer par la formule IV-23 la température de Curie en fonction de la substitution. Nous allons expliciter cette relation dans le cas d'une substitution en site a, le seul dont nous nous occuperons par la suite. La température de Curie est alors donnée par la relation :

13) $$\Theta(x) = \frac{C}{2}\left\{ 2(1 - 0,5x)n_{aa} + 3(1-0,05x)(1-0,43x)n_{dd} + \sqrt{\left[2(1-0,5x)n_{aa} - 3(1-0,05x)(1-0,43x)n_{dd}\right]^2 + 24(1-0,5x)(1-0,05x)(1-0,125x)^2 n_{ad}^2}\right\}$$

C étant la constante de Curie des ions fer et $n_{aa}$, $n_{dd}$ et $n_{ad}$ les coefficients de champ moléculaire de YIG.

Sur la figure 2, nous avons porté la température de Curie calculée par cette relation. On voit que l'accord avec l'expérience n'est pas très bon pour $x > 0,4$.

Regardons quel sera l'effet de la pression sur la température de Curie ainsi définie. Si on admet comme pour les grenats non substitués, une même variation avec la pression

de tous les coefficients de champ moléculaire; il est normal de prendre pour cette variation, celle trouvée pour le grenat d'yttrium (relation V-14).

$$n_{ij}^{TP} = n^{o} (1 + \gamma T + fP + hP^2)$$

L'expression de la température de Curie en fonction de la pression est alors :

14) $$\Theta_P(x) = \Theta_o(x)\left[1 + fP + hP^2\right]$$

Ceci permet de prévoir que pour les grenats substitués, la pente initiale et la courbure seront réduites dans les mêmes proportions que la température de Curie.

Si au contraire, on suppose que $n_{aa}$ varie comme dans YIG et que, $n_{dd}$ et $n_{ad}$ ayant été réduits, l'effet de la pression sur ces coefficients est plus faible, on peut essayer de voir ce que ceci entraînerait pour la variation de $\Theta$ avec la pression. Dans ce cas, on va uniquement examiner la pente à l'origine et pour cela, on écrit :

$$n_{aa}^{TP} = n_{aa}^{To} (1 + fP)$$
$$n_{dd}^{TP} = n_{dd}^{To} (1 + lP)$$
$$n_{ad}^{TP} = n_{ad}^{To} (1 + mP)$$

Dans un premier essai, on considère que l et m sont réduits par la substitution dans les mêmes proportions que les coefficients de champ moléculaire et on calcule $(d\Theta/dP)_o$ pour $x = 0,35$. On obtient alors $(d\Theta/dP)_o = 1,10$ au lieu de 1,11 lorsqu'on considère une même variation pour tous les coefficients de champ moléculaire. Pour être significatif ce calcul devrait être effectué avec des valeurs de x plus grandes mais ce n'est pas possible avec les coefficients de champ moléculaire définis par Dionne, ceux-ci ne permettant pas pour $x > 0,4$ de calculer correctement la température de Curie.

## III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons mesuré la variation de la température de Curie des grenats substitués avec la pression, de la même façon que pour les grenats purs en effectuant pour chacun trois essais différents. Les signaux obtenus au secondaire du transformateur au moment du point de Curie, ont la même forme que ceux des grenats purs. On observe que pour des conditions expérimentales identiques, mêmes dimensions du noyau du transformateur, même nombre de spires et même intensité du courant primaire, le signal au point de Curie augmente en même temps que la concentration en ions scandium. Ceci est en accord avec les mesures de perméabilité initiale faites sur ces grenats (5).

Les résultats obtenus sont rassemblés sur les figures 5, 6 et 7. Les courbes en trait plein ont pour équation : $\Theta = \Theta_o + b P + c P^2$, les coefficients b et c ayant été déterminés, comme dans le cas des grenats non substitués, au calculateur par la méthode des moindres carrés. Les valeurs de ces coefficients pour les trois grenats substitués et pour YIG sont rassemblés dans le tableau III.

Tableau III

| x | $\Theta_o$ °C | $b=\left(\frac{d\theta}{dP}\right)_{P=0}$ deg./kbar | c deg./kbar$^2$ | $\frac{dLog\Theta}{dLogV}$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 277 | 1,25 | $-0,53.10^{-2}$ | -3,88 |
| 0,35 | 197 | 0,90 | $-0,41.10^{-2}$ | -3,19 |
| 0,70 | 110 | 0,80 | $-0,31.10^{-2}$ | -3,46 |
| 0,90 | 40 | 0,69 | $-0,26.10^{-2}$ | -3,62 |

Afin de comparer nos résultats aux trois théories que nous avons évoquées précédemment, nous avons tracé sur la figure 8 la pente à l'origine $\frac{d\Theta}{dP}$ en fonction de la concentration en ions scandium. Nous avons également porté sur cette figure, en trait plein, la courbe que l'on peut calculer en utilisant soit la relation obtenue à partir de la théorie de Gilleo

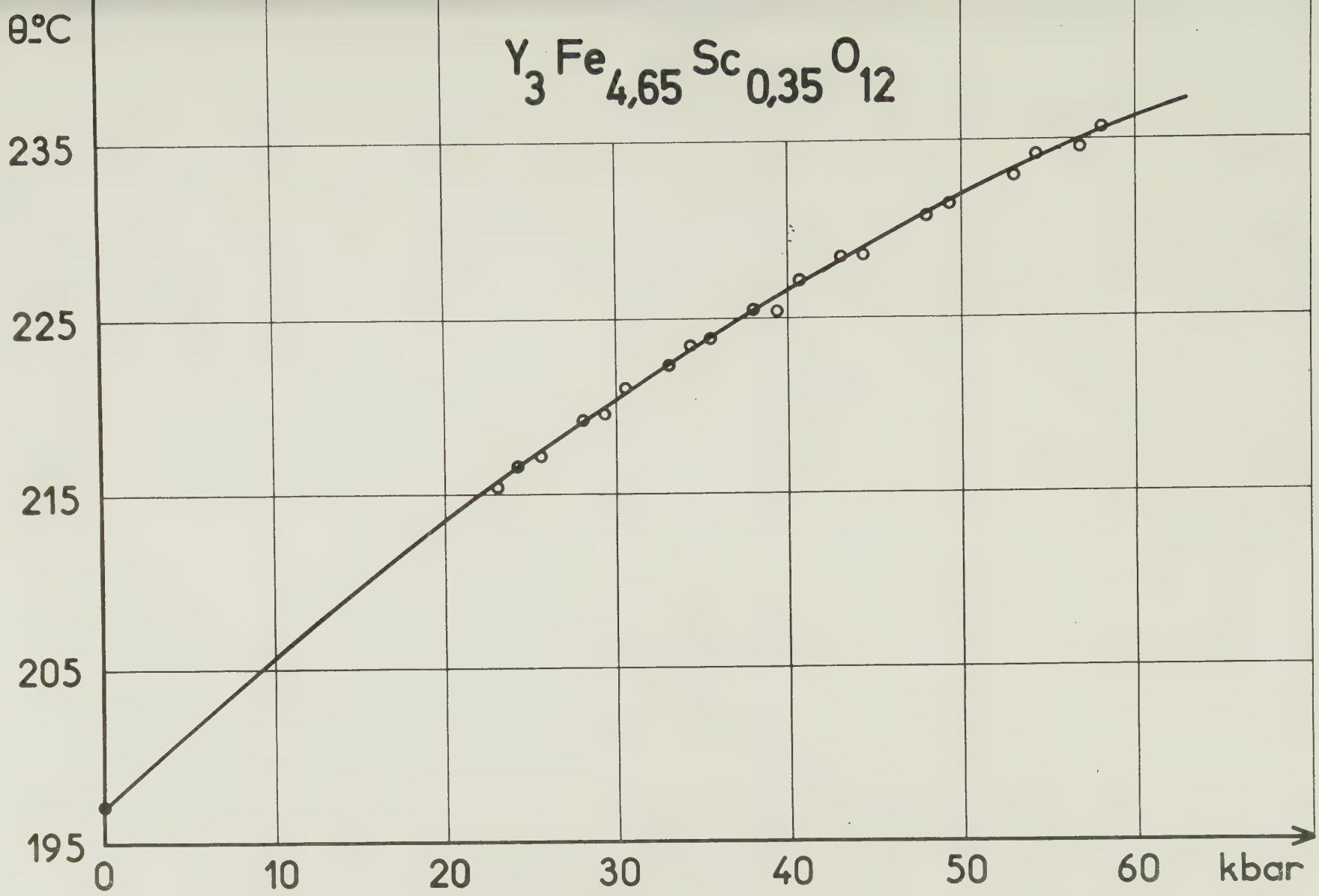



Figure 5 : Température de Curie en fonction de la pression.

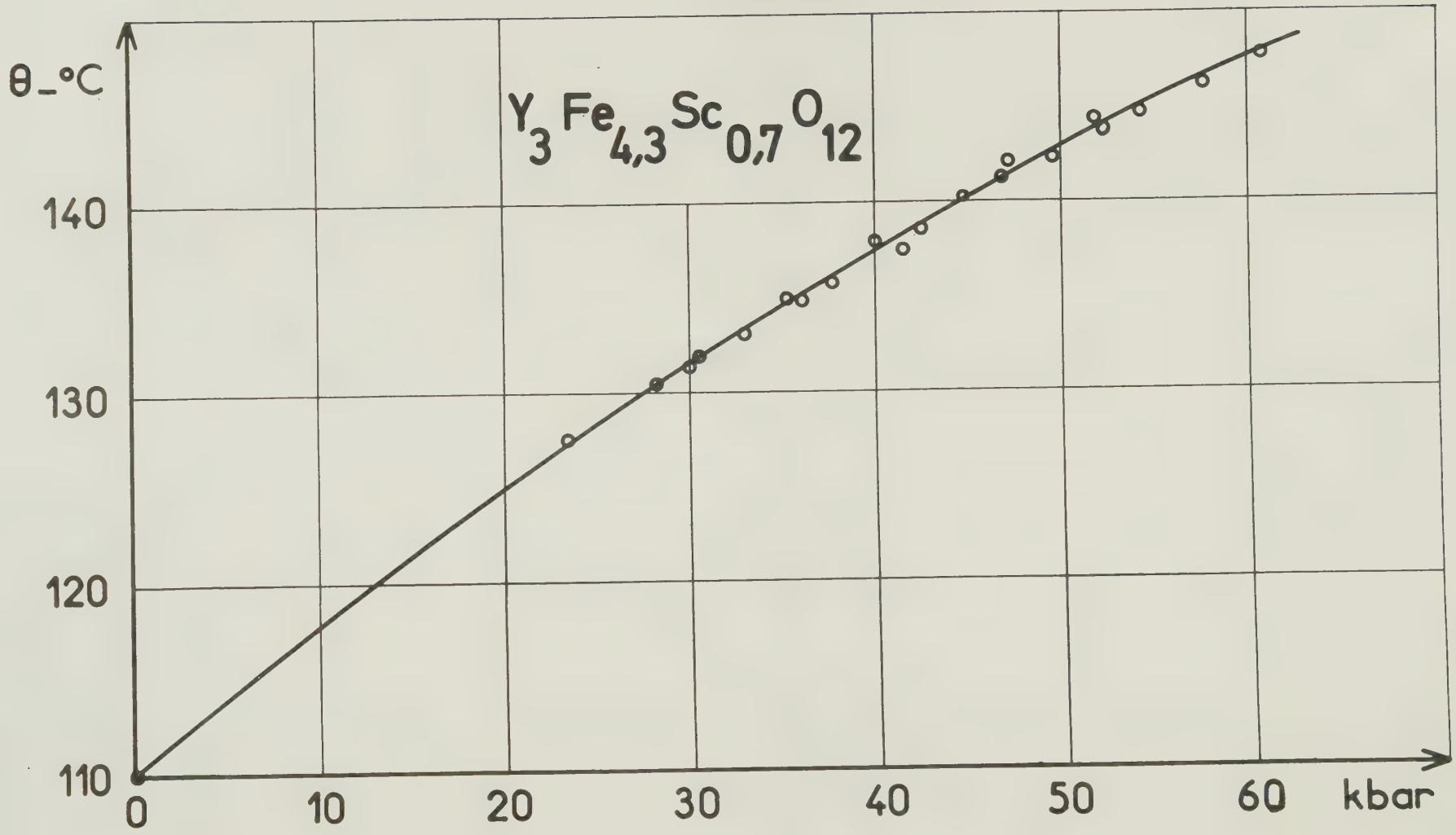



Figure 6 : Température de Curie en fonction de la pression.

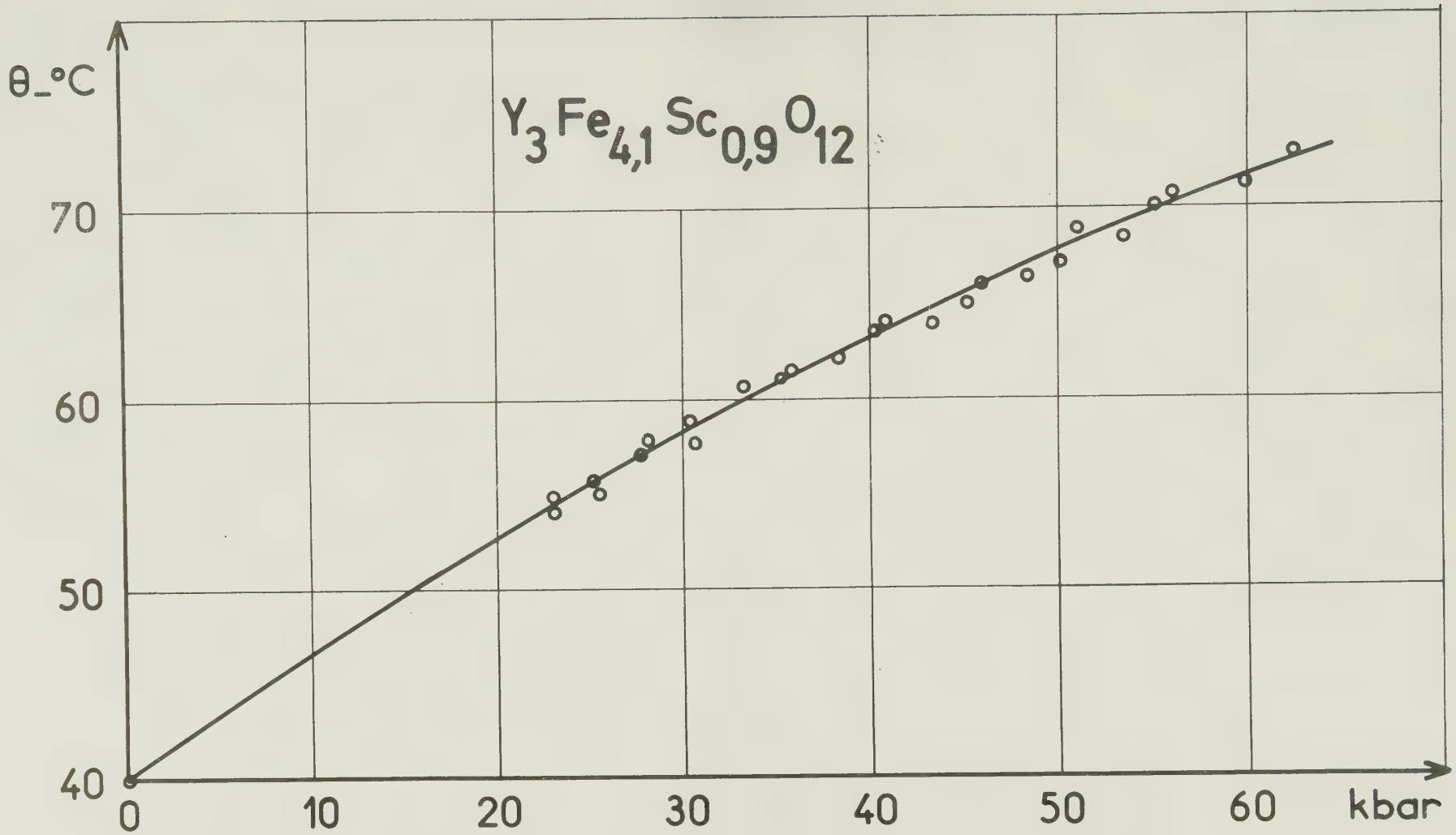



Figure 7 : Température de Curie en fonction de la pression.

$\frac{d\,\theta(x)}{dP} = \frac{\theta(x)}{\theta(O)} \frac{d\,\theta(O)}{dP}$, soit la relation obtenue à partir des expressions de Dionne en supposant la même variation pour tous les coefficients de champ moléculaire $\frac{d\,\theta(x)}{dP} = \theta(x).h$. Ces deux relations donnent le même résultat si on prend pour $\theta(x)$ la valeur mesurée expérimentalement au lieu des valeurs calculées avec l'une où l'autre théorie.

A l'examen de cette courbe plusieurs remarques peuvent être faites. A la précision des mesures expérimentales près, on peut estimer que l'accord entre les valeurs calculées et mesurées est relativement bon. Les valeurs mesurées étant toujours légèrement inférieures aux valeurs calculées, on peut penser, à la lumière du calcul fait à la fin du paragraphe IIC, que l'hypothèse d'une même variation de tous les coefficients de champ moléculaire avec la pression n'est pas pleinement justifiée, mais que les coefficients $n_{dd}$ et $n_{ad}$ doivent moins varier avec la pression que le coefficient $n_{aa}$ et que les coefficients du grenat d'yttrium pur.

On voit également que la théorie statistique de Gilleo fournit de façon simple une première approximation donnant l'ordre de grandeur de la température de Curie et de sa variation avec la pression.

D'autre part on ne note aucune discontinuité autour de x = 0,7 où Geller situe le passage d'un état où dominent les interactions a - d à un état où dominent les interactions a—a. Ceci provient du fait que les interactions de superéchange varient sensiblement comme une puissance - 10/3 du volume à l'origine, que le composé soit ferrimagnétique ou antiferromagnétique.

Nous avons également calculé $\frac{d\mathrm{Log}n}{d\log V} = \frac{d\mathrm{Log}\Theta}{d\mathrm{Log}V}$ en supposant, en l'absence de toute mesure, que la compressibilité K et le coefficient de dilatation thermique $\alpha$ sont les mêmes que pour YIG. On obtient alors pour se rapport des valeurs proches de - 10/3 (voir tableau III) comme dans le cas des grenats purs.

Tout ceci amène à penser que si la substitution entraîne un désalignement des moments magnétiques à l'intérieur d'un sous-réseau, l'effet de cette désorientation sur la température de Curie et sur sa variation sous pression est faible. Il semble donc, que connaissant à pression atmosphérique la température de Curie d'un grenat substitué, on puisse déterminer l'ordre de grandeur de sa variation sous pression sans tenir compte de la nature de l'ion substituant, ni du site où il se place. Sur la figure 9 nous avons porté la pente à l'origine $d\theta/dP$ en fonction de la température de Curie $\theta_o$ à pression atmosphérique, pour des grenats purs et des grenats substitués au scandium et deux grenats substitués à l'aluminium étudiés par Foiles (1) : $Gd_{1,5}Y_{1,5}Fe_{4,5}Al_{0,5}O_{12}$, $Gd_3Fe_4AlO_{12}$. Dans ces derniers grenats la substitution a lieu à la fois dans les sites a et d, mais avec une plus forte proportion d'ions en site d. On voit que tous les points expérimentaux sauf celui concernant $Gd_3Fe_4AlO_{12}$ se situent à proximité de la droite déterminée à partir des résultats obtenus sur YIG. Il serait intéressant d'effectuer quelques mesures de variation de point de Curie de grenats substitués en site d pour voir si cette dernière conclusion se confirme.

En résumé, nos mesures ont montré que le modèle statistique de Gilleo fournit l'ordre de grandeur de la variation de la température de Curie sous pression. En première approximation ce modèle permet donc d'obtenir de façon simple la température de Curie des grenats substitués aussi bien à pression atmosphérique que sous pression, ce que ne permet pas le modèle plus physique de Geller.

Nos mesures ont également montré que la variation avec la pression de la température de Curie des grenats substitués présente la même allure que celle des grenats purs, la pente à l'origine et la courbure diminuant en même temps que la valeur de la température de Curie à pression atmosphérique. D'autre part les équations empiriques $\theta = \theta_o + bP + cP^2$ trouvées pour les différents grenats jusqu'à 60 kbar permettent de prévoir l'existence d'un maximum dans la température de Curie. Pour les grenats substitués on peut calculer la valeur de ce maximum

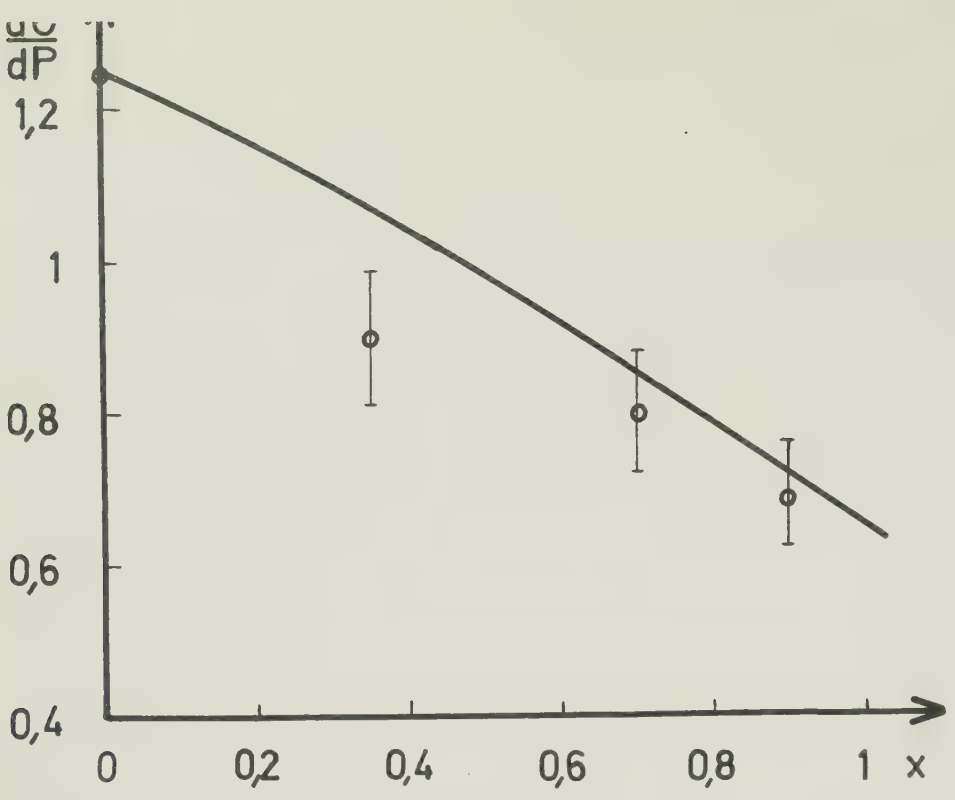



Figure 8 : Pente à l'origine en fonction de la concentration en ions scandium.

o mesurée —— calculée

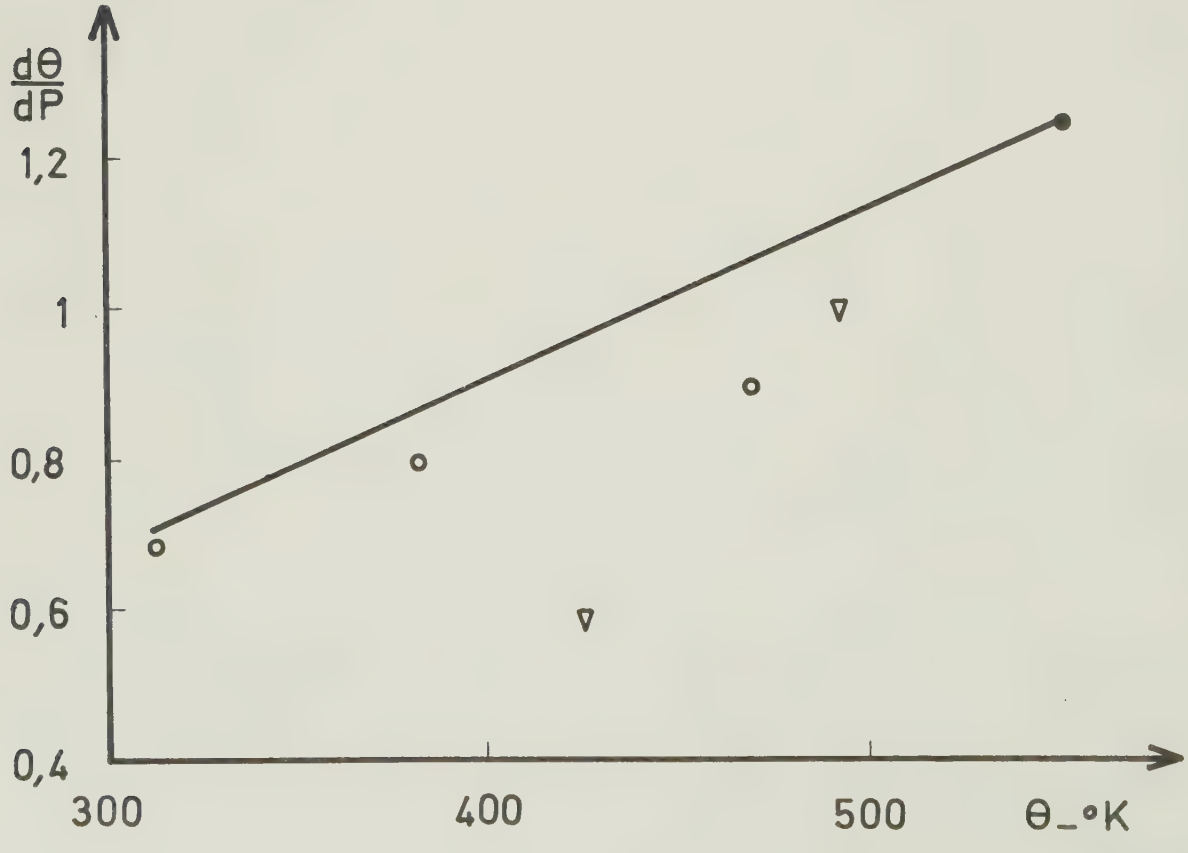



Figure 9 : Pente à l'origine en fonction de la température de Curie à pression atmosphérique.

● $Y_3Fe_5O_{12}$ o $Y_3Fe_{5-x}Sc_xO_{12}$

▽ $Y_{1.5}Gd_{1.5}Al_{0.5}O_{12}$ et $Gd_3Fe_4Al\ O_{12}$ (ref. 1).

qui se situerait entre 110 et 130 kbar selon la concentration en ions substituants. La température de Curie de ces grenats étant plus faible que celle de YIG il doit être possible de la mesurer jusqu'à 130-150 kbar sans traverser la frontière de décomposition. Une telle mesure serait intéressante car elle permettrait de voir si ce maximum existe et de déterminer dans quelles limites l'équation empirique trouvée reste valable.

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI


1) Foiles C.L., Tomizuka C.T., J. Appl. Phys. 36, 12, 3839 (1965).

2) Geller S., J. Appl. Phys. Suppl. 31, 30S (1960).

3) Geller S., Z. Krist., Bd 125, 1 (1967).

4) Cunningham J.R. Jr., J. Appl. Phys. 32; 3, 388 S (1961)

5) Cunningham J.R. Jr., J. Appl. Phys. 36, 8, 2491 (1965)

6) Gilleo M.A., Geller S., Phys. Rev. 110, 1, 73 (1958)

7) Gilleo M.A., J. Phys. Chem. Solids 13, 33 (1960).

8) Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., Espinosa G.P., The Bell System Tech. J. 43, 565 (1964).

9) Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., Espinosa G.P., J. Appl. Phys. 36, 1, 88 (1965).

10) Dionne G.F., J. Appl. Phys. 41, 12, 4874 (1970)

11) Anderson E.E., Phys. Rev. 134, A1581 (1964).

## CONCLUSION

Les températures de Curie déterminées pour les ferrites de terres rares, jusqu'à 60 kbar a montré que les courbes $\Theta$ (P) peuvent être représentées dans cet intervalle par des expressions quadratiques en P. En ce qui concerne les grenats substitués la variation de leur point de Curie avec la pression est voisine de celle des grenats purs et peut s'exprimer, au moins en première approximation, par une relation du même type. Un tel comportement constitue un fait expérimental nouveau que les mesures antérieures faites dans un domaine de pression modéré n'avaient pu mettre en évidence.

Le modèle de champ moléculaire qui permet d'interpréter la pente initiale des courbes $\Theta(P)$, ne peut rendre compte quantitativement des effets observés à très haute pression, et en particulier n'explique pas la courbure observée. La loi d Logn/ dLogV=dLog$\Theta$/dLogV $\simeq$ -10/3, vérifiée pour ces composées aux pressions modérées, n'est en effet plus valable à très haute pression. Enfin, dans la gamme de pression étudiée les interactions de superéchange ne varient pas comme une puissance constante du volume, ceci pouvant être dû, soit à la nature même de ces interactions, soit à une diminution non homothétique des distances interatomiques lorsqu'on atteint des taux de compression elevés. En l'absence de données concernant une éventuelle distorsion des angles cation-anion-cation dans ces ferrites sous pression, il est difficile de trancher entre ces deux hypothèses.

Quant au calcul de l'aimantation spontanée sous très haute pression, il est possible pour des grenats à deux sous-réseaux magnétiques à partir des mesures de point de Curie, en supposant les moments magnétiques indépendants de la pression. Pour les grenats à trois sous-réseaux, le calcul semble également possible mais nécessiterait en outre la connaissance des variations de la température de compensation. Dans les deux

cas pour obtenir des résultats sûrs, il serait nécessaire de posséder des coefficients de champ moléculaire bien définis à pression atmosphérique.

En fait, le modèle du ferrimagnétisme développé dans le cadre de la théorie du champ moléculaire constitue une bonne approximation pour le calcul des grandeurs macroscopiques (aimantation spontanée, susceptibilité en phase paramagnétique...) aussi bien à pression atmosphérique, qu'à pression modérée mais n'est pas assez élaboré pour rendre compte des phénomènes observés à très haute pression qui sont d'un ordre plus élevé. D'autre part, si le principe des interactions au niveau microscopique est connu, le calcul direct de la force des interactions à partir de ces éléments de base est loin d'être satisfaisant et il est souhaitable de voir se poursuivre les travaux tant théoriques qu'expérimentaux sur ce sujet.

## BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE I


) Bertaut F., Forrat F., C.R. 242, 382 (1956)

) Bertaut F., Forrat F., Herpin A., Mériel P., C.R. 243, 898, (1956)

) Bertaut F., Forrat F., C.R. 244,96 (1957)

) Geller S., Gilleo M.A., J. Phys.Chem. Solids , 3, 30 (1957)

) Geller S., Gilleo M.A., J. Phys. Chem. Solids, 9, 235 (1959)

) Weidenborner J.E., Acta Cryst. 14, 1051 (1961)

) Euler F., Bruce J.A., Acta Cryst., 19, 971 (1965)

) Prince E., Acta Cryst., 10, 787 (1957)

) Kramers H.A., Physica 1, 182 (1934)

) Goodenough J.B., Magnetism and the chemical bond, John Wiley, p.168 ,N.Y. (1963)

) Anderson J.C., Magnetism and magnetic materials, Chapman & Hall, Londres, p.106 (1968)

) Halpern V., Proc. Roy.Soc. A.291, 113 (1966)

) Anderson P.W., Phys. Rev. 115, 1, 2 (1959)

) Anderson P.W., Solid State Phys. 14, 99 (1963)

) Anderson P.W. Phys. Rev., 79, 2, 350 (1950)

) Néel L., Ann. de Phys. (Paris) 12, 3, 137 (1948)

) Weiss P., J. Phys. (4), 6, 661 (1907)

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II


1) Belov K.P., Magnetic transitions-Consultants Bureau New York 1961 p 48

2) Patrick L., Phys. Rev. 93, 384 (1954)

3) Hall H.T., Rev. Sci. Inst. 31, 125 (1960)

4) Bridgman P.W. Studies in large plastic flow and fracture Mc Graw-Hill book Co (1952) p. 38

5) Symposium of "Accurate characterization of high pressure environment" Gaithersburg 1968. (N.B.S. special publication 326, Washington D.C.) p. 67-75

6) Heydmann P.L.M., J. Appl. Phys. 38, 6, 2640 (1967).

7) Kennedy G.C., La Mori P.N., Progress in very high pressure research Ed. John Wiley & Sons New York (1961) p 304

8) Haygarth J.C., Getting I.C., Kennedy G.C., J. Appl. Phys. 38, 12, 4557 (1967).

9) Zeto R.J., Vanfleet H.B., Hryckovian E., Bosco C.D., Accurate characterization of high pressure environment N.B.S. special publication 326 Washington D.C. (1968) p 25-34.

10) Vanfleet H.B., Zeto R.J., J. Appl. Phys. 42, 12, 4955 (1971)

11) Rooymans C.J.M., Thèse Amsterdam 1967.

12) Bastide J.P., Susse C., Vodar B., Engineering Solids under pressure. Institution of Mechenical Engineers London 1970 p 102

13) Villain C., Thèse de spécialité Orsay 1972

14) Freud P.J., La Mori P.N., Accurate characterization of high pressure environment N.B.S. special publication 326 Washington D.C. (1968) p 67-75.

15) Bridgman P.W. Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 53, 269 (1918).

16) Getting I.C., Kennedy G.C. J. Appl. Phys. 41, 11, 4552 (1970)

17) Hanneman R.E., Strong H.M., ASME publication 64-WA/PT-21 Winter annual meeting New York (1964)

18) Hanneman R.E. Strong H.M., General Electric report n° 65-RL-4033X (1965)

19) Hanneman R.E. Strong H.M., J. Appl. Phys. 37, 612, (1966)

20) King J.H., J. Sci. Inst. 42, 374 (1965)

21) Léger J.M., Loriers-Susse C., Vodar B., Phys. Rev. 6, 11, 4250 (1972)

22) Kennedy G.C., Newton R.C., Solids under pressure, Paul and Warschauer, Mc Graw-Hill book Co (1963) p 176.

23) Zeto R.J., Vanfleet H.B., J. Appl. Phys. 40, 5, 2227 (1969)

24) Tamaya M.,Andersen T.N., Eyring H., Proc. Nat. Aca. Sci. 57, 3, 554 (1967).

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III


1) Marezio M., Remeika J.P., Jayaraman A., J. Chem. Phys. 45, 5, 1821 (1966).

2) Shimada M., Kume S., Koizumi M., J. Amer., Ceram Soc. 51, 12, 713 (1968).

3) Geller S., Espinosa G.P., Crandall P.B., J. Amer. Ceram. Soc. 53, 6, 352 (1970).

4) Royce E.B., Symposium "High dynamic pressure" Paris 11-15 sept.1967.

5) Shaner J.W., Royce E.B., J. Appl. Phys. 39, 2, 492 (1968).

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV


(1) Néel L, Ann. de Phys. (Paris) 12, 3, 137 (1948)

(2) Weiss P., J. Phys. (4) 6, 661 (1907)

(3) Heisenberg W., Z. Physik 49, 619 (1928)

(4) Pauthenet R., Ann. de Phys. (Paris) 3, 424 (1958)

(5) Aléonard R., J. Phys. Chem. Solids, 15, 167 (1960)

(6) Néel L., J. Phys. Radium 12, 258 (1951)

(7) Anderson E.E., Phys. Rev. 134, 6A, A1581 (1964)

(8) Anderson E.E., Thèse Maryland, USA (1964)

(9) Rado G.T., Folen V.J., J. Appl. Phys. 31, 1 (1967)

(10) Gianino P.D., Grossbard N., J. Appl. Phys. 38, 129 (1967)

(11) Boyd E.L., Moruzzi V.L., Smart J.S., J. Appl. Phys. 34, 3049 (1963)

(12) Anderson E.E., Phys. Stat. Sol. 25, K31 (1968)

(13) Harris A.B., Phys. Rev. 132, 6, 2398 (1963)

(14) Gonano R., Hunt E., Meyer H., Phys. Rev. 156, 2, 521 (1967)

(15) Strenzwilk D.F., Anderson E.E., Phys. Rev. 175, 2, 654 (1968)

(16) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., C.R. série B 262, 404 (1966)

(17) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., J. Appl. Phys. 37, 1401 (1966)

(18) Bloch D., J. Phys. Chem. Solids 27, 881 (1966).

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE V


1) Patrick L., Phys. Rev. 93, 384 (1954)

2) Léger J.M., Loriers-Susse C., Phys. Lett. 37A;2, 145 (1971)

3) Léger J.M. , Loriers-Susse C., Vodar B, Phys. Rev. 6, 11, 4250 (1972)

4) Kennedy G.C., Newton R.C., Solids under pressure p 176, Paul and Warschauer, Mc Graw-Hill book Co (1963)

5) Villers G. Communication privée.

6) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., C.R. série B 262, 404 (1966)

7) Clark A.E., Strakna R.E., J. Appl. Phys. 32, 1172 (1961)

8) Murnaghan F.D., Proc. Nat. Acad. Sci. 30, 244 (1944).

9) Anderson O.L., J. Phys. Chem. Solids 27, 547 (1966)

10) Dugdale J.S., Mc-Donald D.K.C., Phys. Rev. 89, 4, 832 (1953)

11) Devyatkova E.D., Tikhonov V.V., Sov. Phys. Solid State 9, 3, 604, (1967).

12) Geller S., Gilleo M.A., J. Phys. Chem . Solids 3, 30 (1957)

13) Soga N. , J. Geophys. Research 72, 16, 4227 (1967)

14) Bloch D., J. Phys. Chem. Solids 27, 881 (1966)

15) Aléonard R., J. Phys. Chem. Solids 15, 167, (1960)

16) Euler F. , Bruce J.A., Acta Cryst. 19, 971 (1965)

17) Anderson E.E., Phys. Rev. 134, 6A, A1581 (1964)

18) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., J. Appl. Phys. 37, 3, 1401, (1966)

19) Kaminov I.P., Jones R.V., Phys. Rev. 123, 4, 1122 (1961)

20) Pauthenet R., Ann. de Phys. (Paris) 3, 424 (1958)

21) Anderson E.E., Thèse Maryland, USA (1964)

22) Bloch D., Chaissé F., Pauthenet R., J. Appl. Phys. 38, 3, 1029, (1967).

## BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE VI


1) Foiles C.L., Tomizuka C.T., J. Appl. Phys. 36, 12, 3839 (1965).

2) Geller S., J. Appl. Phys. Suppl. 31, 30S (1960).

3) Geller S., Z. Krist., Bd 125, 1 (1967).

4) Cunningham J.R. Jr., J. Appl. Phys. 32; 3, 388 S (1961)

5) Cunningham J.R. Jr., J. Appl. Phys. 36, 8, 2491 (1965)

6) Gilleo M.A., Geller S., Phys. Rev. 110, 1, 73 (1958)

7) Gilleo M.A., J. Phys. Chem. Solids 13, 33 (1960).

8) Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., Espinosa G.P., The Bell System Tech. J. 43, 565 (1964).

9) Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., Espinosa G.P., J. Appl. Phys. 36, 1, 88 (1965).

10) Dionne G.F., J. Appl. Phys. 41, 12, 4874 (1970)

11) Anderson E.E., Phys. Rev. 134, A1581 (1964).

ACADÉMIE DE PARIS

**UNIVERSITÉ DE PARIS VI**

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

*Bureau des Enseignements du 3e cycle*

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 326-12-21

# PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . ES SCIENCES

THESE DE : . . PHYSIQUES

NOM : . Madame MONRIGAL Epouse BOCQUILLON

Prénoms : . . . Geneviève

né le 7 Février 19.44 à . . . Paris Dépt : . Seine

1ère THESE : . ." Effet de la pression jusqu'à 60 Kbar sur la température de transition des grenats de terres rares purs et substitués."

2e THESE (Propositions faites par l'Université) : . . .

PRESIDENT.M.CURIEN

EXAMINATEURS.MM.SAUREL

LORIERS

JACQUESSON

Vu et Approuvé

PARIS, le . . . 9 JANVIER 1974

Le Président

de l'Université de PARIS VI

c. 3e c. 72-09